

SÉRIE A, N° 1825

THÈSES

N° D'ORDRE 2691

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} Alma DOBRY

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DE L'ÉTAT COLLOIDAL.

2^e THESE. — POLARISATION DIÉLECTRIQUE ET STRUCTURE
MOLÉCULAIRE.

Soutenues le Juillet 1938 devant la Commission d'examen

9 JUIL. 1938

MM. E. DARMOIS *Président.*

JOB
F. PERRIN } *Examineurs.*

PARIS
IMPRIMERIE F. DESHAYES
83, RUE DE LA SANTÉ

—
1938

SÉRIE A, N° 1825

THÈSES

N° D'ORDRE 2691

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} Alma DOBRY

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DE L'ÉTAT COLLOIDAL.

2^e THESE. — POLARISATION DIÉLECTRIQUE ET STRUCTURE
MOLECULAIRE.

Soutenues le Juillet 1938 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS	<i>Président.</i>
JOB	{ <i>Examineurs.</i>
F. PERRIN	

PARIS
IMPRIMERIE F. DESHAYES
83, RUE DE LA SANTÉ

—
1938

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

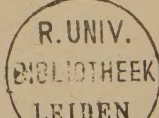
Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraire	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Emile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
G. URBAIN	T Chimie générale.	H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN	T Chimie physique.	PAUTHENIER	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	DE BROGLIE	T Théories physiques.
A. COTTON	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB	Chimie générale.
Charles PÉREZ	T Zoologie.	LABROUSTE	Physique du Globe.
E. RABAUD	T Biologie expérimentale.	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ...	T Botanique.	GARNIER	T Mathématiques générales.
G. JULIA	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRES	Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN	T Minéralogie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY ...	T Pétrographie.	LAUGIER	T Physiologie générale.
H. BÉNARD	T Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT	Technique aéronautique.
A. DENJOY	T Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
Eugène BLOCH	T Physique.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	T Physique théorique et Physique céleste.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	CROZE	Recherches physiques.
A. DEBIERNE	T Physique générale et Radioactivité.	DUPONT	T Théories chimiques.
A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).	LANQUINE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND .	T Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M. JAVILLIER	T Chimie biologique.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
ROBERT-LÉVY	T Physiologie comparée.	F. PERRIN	Théories physiques.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	VAVON	Chimie organique.
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS	Calcul des probabilités Physique-Mathématique.
Ch. JACOB	T Géologie.	CHATTON	T Biologie maritime.
P. PASCAL	T Chimie minérale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON	T Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
		CABANNES	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MES PARENTS

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Institut de Biologie physico-chimique (Fondation Ed. de Rothschild). Les six années que j'y ai passées ont été rendues très agréables par l'esprit de camaraderie qui y règne. Je remercie en particulier Mme I. Khouvine et M. G. Arragon pour l'aide morale et matérielle qu'ils n'ont cessé de me donner. Ils ont été toujours des amis dévoués, disposés à prêter leur appui sans limite de temps.

M. Jacques Duclaux, professeur au Collège de France, dans le service duquel j'ai travaillé, a toujours témoigné le plus grand intérêt à mon travail, et ses connaissances théoriques et pratiques m'ont épargné beaucoup de temps et préservé de mainte erreur. Il m'a traité, conformément à l'esprit de la maison et à son caractère personnel, non comme une élève, mais comme une camarade. Qu'il soit assuré que j'ai été sensible à sa bienveillance et que je lui porte toute la reconnaissance que peut avoir une élève envers celui qui l'a guidée.

INTRODUCTION

Le présent travail est une contribution à l'étude de l'état colloïdal de la matière. En raison de la longue durée des expériences, le nombre des colloïdes étudiés a dû être limité ; je me suis bornée à l'étude des cas relativement simples, ceux de la cellulose, de ses dérivés et des polystyrolènes.

J'ai choisi la cellulose et ses dérivés pour les raisons suivantes : ces substances sont solubles en général dans un grand nombre de solvants et elles appartiennent au groupe des colloïdes considérés jusqu'à présent comme non ionisés ; en plus, leurs solutions sont stables. Ces trois propriétés facilitent les travaux de recherches, puisqu'on a la certitude, au cours de plusieurs années de travail, d'étudier toujours le même produit, les changements de structure par ionisation et neutralisation étant de plus éliminés, et le grand nombre de solvants permettant aussi de soumettre les corps étudiés à des conditions différentes.

Cette dernière propriété est tout particulièrement favorable, en ce sens que par l'étude des solutions du même produit dans divers corps de matière différente, on dispose d'une variable de plus : ce qui permet de multiplier les expériences et de contrôler la généralité des résultats.

Malgré ces avantages, l'état de la cellulose en solution n'a pas été éclairci jusqu'à présent, et l'étude des solutions cellulosiques colloïdales n'est pas plus avancée que celle des autres.

La connaissance des propriétés des corps en solution est en général nécessaire pour établir leur constitution, la grandeur de leurs molécules, leur activité chimique, etc. Pour tous les cristalloïdes, par exemple, les résultats essentiels ont été obtenus par la voie humide, et les corps totalement insolubles n'ont pu être étudiés qu'après avoir été transformés en combinaisons solubles.

La cellulose, au contraire, a été principalement étudiée à l'état solide ou par dégradation totale de la molécule. La connaissance de la structure à l'état solide est due à l'application des rayons X. Or, l'interprétation des taches du diagramme n'est pas possible sans connaissance exacte de l'état de ce corps en solution. Tout récemment, K. H. Meyer a été obligé de changer son modèle de constitution de la cellulose solide à la suite de nouveaux progrès dans la connaissance de son état en solution (1).

Mais l'étude de ces solutions est plus intéressante par son côté général que par son application aux problèmes particuliers de

la cellulose. En effet, ces solutions présentent un état de la matière, très répandu dans la nature et auquel sont liés la plupart des processus vitaux. On sait que les solutions colloïdales prennent place entre la matière solide et les solutions vraies, par suite de la grandeur des particules en suspension. Ils conservent, à cause de cet état intermédiaire, les propriétés dues à l'état solide d'une part (les réactions de surface, par exemple) et les propriétés de l'état dissous d'autre part (par exemple l'ionisation).

On peut préciser de deux manières l'état des particules en solution : du côté chimique, en indiquant leur constitution élémentaire, et du point de vue physico-chimique, en indiquant leur grandeur, leur degré d'association, leur solvation, leur ionisation, etc., sans s'inquiéter de leur constitution chimique. En général, il est plus facile d'obtenir des données physico-chimiques sur des corps inconnus que de déterminer exactement leur constitution chimique. Soit par exemple un sucre inconnu. Pour déterminer sa grandeur moléculaire, il suffit d'une cryoscopie. Il faut, au contraire, des années de travail pour éclaircir sa constitution.

Au contraire, chez les colloïdes, les recherches physico-chimiques ont donné des résultats plus incertains que l'analyse purement chimique. La raison en est dans les anomalies particulières et les phénomènes imprévus et encore inexpliqués, observés par des méthodes physico-chimiques habituelles. L'exemple le plus simple est donné par la recherche de la grandeur micellaire en solution. Lorsqu'on détermine par les méthodes habituelles le poids moléculaire d'un cristalloïde dissous, on obtient en général le même nombre, indépendant du solvant et indépendant de la température (en tenant compte de la dissociation ionique). Le poids moléculaire d'un cristalloïde est un nombre invariable et bien défini. Au contraire, la grandeur de la particule colloïdale déterminée par des procédés équivalents varie avec la température, le solvant et la concentration, et les causes de cette variation sont encore discutées.

Dans le présent travail, je me suis attaquée au côté physico-chimique des recherches, puisqu'il est moins éclairci que le côté purement chimique. En prenant les représentants les plus simples des colloïdes organiques, je me suis occupée du problème de la grandeur de leurs particules colloïdales, de leur état d'association, de leur ionisation, de leur degré de solvation et de gonflement, etc.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION ET PURIFICATION DES COLLOIDES EMPLOYES

J'ai employé pour les diverses mesures les colloïdes suivants : di- et tri- acétylcelluloses, di- et tri- nitrocelluloses, polystyrènes et cellulose naturelle.

*La di-acétylcellulose commerciale (Tubize) à 54 % d'acide acétique a été purifiée par précipitation fractionnée. A une solution de 100 grammes de cette di-acétylcellulose dans 4 litres d'acétone, on ajoute très lentement, en agitant avec un agitateur mécanique, un mélange de deux tiers d'eau et d'un tiers d'acétone. On s'arrête à l'apparition du trouble, et la solution est abandonnée à la température ordinaire à elle-même pendant quatre heures. Les flocons précipités (fraction 1 *a*) entraînent toute la poussière et les parties non solubles. Dans le liquide décanté, il se forme, après un repos de 24 heures, un nouveau précipité gélatineux (la fraction 1 *b*). Le liquide, séparé du précipité gélatineux, est débarrassé de l'excès d'acétone par une évaporation sous pression réduite à 40°. Il se forme alors de nouveau un précipité floconneux déposant immédiatement (fraction 2 *a*) et après 24 heures (fraction 2 *b*). On a obtenu :*

Fraction 1 <i>a</i>	30,0 gr.
» 1 <i>b</i>	21,0 gr.
» 2 <i>a</i>	29,0 gr.
» 2 <i>b</i>	16,5 gr.
	96,5 gr.

Les 3,5 gr. d'acétylcellulose non précipités sont restés en suspension dans la solution aqueuse. Cette suspension, très stable, est blanche comme le lait ; les particules en suspension sont des sphères régulières de dimensions 0,2-0,5 μ . Cette dernière fraction en suspension contient des impuretés solubles, telles que les huiles, etc. Les fractions moyennes, les plus pures, ont été employées pour les mesures.

La tri-acétylcellulose a été préparée à partir du papier filtre sans cendres et d'un mélange acétylant, composé de 100 cm³ d'anhydride acétique, 100 cm³ d'acide acétique et 0,2 cm³ H₂SO₄ pour 10 gr. de papier sec. On a obtenu deux échantillons de tri-acétylcellulose : a) non dégradé à haut poids moléculaire et b) dégradé à faible poids moléculaire, en acétylant à température basse ou élevée. La tri-acétylcellulose ainsi obtenue n'a pas été purifiée par précipitation fractionnée.

La di-nitrocellulose a été obtenue par nitration à basse température (0° à 10°) pendant 24 heures du coton hydrophile dans un mélange d'acides purs; le coton nitré, essoré du mélange nitrant par centrifugation, a été lavé avec l'eau distillée glacée cinq fois et stabilisé par l'ébullition, d'abord avec une solution à 1 % de Na₂CO₃. On a fait cinq nitrations, dont la quatrième (nitro n° 4) et la cinquième (nitro n° 5) ont été employées seulement pour les mesures indiquées dans ce travail. Ces deux nitrocelluloses, à 11,4 % N, ont été purifiées par la précipitation fractionnée (décrite plus haut) et on a obtenu :

Nitro n° 4

- 1^{re} fraction : 34 gr.
- 2^e fraction : 20 gr.
- 3^e fraction : 19 gr.
- 4^e fraction restée en suspension (lait de nitro n° 4).

Nitro n° 5

- 1^{re} fraction, 36 gr., refractionnée :
 - 1 a = 18 gr.
 - 1 b = 17,3 gr.
 - 1 c = lait.
- 2^e fraction, 51 gr. :
 - 2 a = 5 gr.
 - 2 b = 15 gr.
 - non refractionnée = 31 gr.
- 3^e fraction (lait) = 4 gr.

13 grammes de la nitrocellulose n° 5 n'ont pas été soumis à la précipitation fractionnée et ont été employés sous le nom de nitro n° 5 brute.

La tri-nitrocellulose a été mise à ma disposition par M. Trombe, à qui j'adresse mes remerciements. Elle contenait 14,02 % N et a été employée telle que, sans purification supplémentaire.

Le polystyrolène à haut degré de polymérisation a été gracieusement mis à ma disposition par la Société de Laire, que je remercie. Ce polystyrolène a été purifié par précipitation fractionnée de sa solution benzénique avec l'alcool.

CHAPITRE II

SUR LA GRANDEUR DE LA MICELLE CELLULOSIQUE EN SOLUTION ET SON DEGRE D'ASSOCIATION

Au début des recherches sur les solutions colloïdales, elles étaient considérées soit comme des solutions ordinaires de corps possédant des propriétés spéciales, soit comme des solutions de nature spéciale (pseudosolutions) de substances ayant des propriétés ordinaires. C'est l'ultramicroscope qui a permis de justifier l'une de ces conceptions, en montrant que les solutions colloïdales contiennent un grand nombre de particules isolées, individuellement visibles avec un éclairage suffisant, et que la grandeur de ces particules en solution est très grande par rapport aux molécules ordinaires. Elle varie, pour divers colloïdes, dans les limites de 30 Å à 1.000 Å. On a donné à ces particules le nom de micelles, qui ne préjuge rien sur leur constitution.

On s'est aperçu très vite que la grandeur de la micelle n'est pas caractéristique pour chaque espèce de colloïde et qu'elle varie suivant leur origine ou leur mode de préparation.

Ceci est d'autant plus remarquable que ni les propriétés chimiques, ni les propriétés physico-chimiques d'un colloïde ne varient beaucoup suivant la grandeur de sa micelle. Par exemple, toutes les nitrocelluloses ont des propriétés semblables, alors même que la dimension de leur micelle varie de 1 à 10. Une très grande diminution de la particule isolée en solution, jusqu'à une grandeur assez voisine de celles des molécules ordinaires, est nécessaire pour assurer un changement notable des propriétés colloïdales du corps étudié. Au contraire, pour les cristalloïdes, une diminution de la grandeur de la particule est liée à la scission de la molécule et à un changement profond des propriétés chimiques du corps.

Pour expliquer ce caractère particulier des colloïdes, il faut attribuer à la micelle une structure intime telle que la variation de sa grandeur soit possible sans influencer en gros ses propriétés chimiques. Plusieurs hypothèses ont été faites sur cette structure intime :

1) La particule colloïdale est formée par une *seule* molécule de taille très grande, surtout en longueur. C'est la doctrine des macromolécules filiformes, représentée par Staudinger (2). Le rapport

longueur/largeur de cette molécule est variable (suivant la préparation) et peut atteindre plusieurs milliers. La diminution de la longueur est appelée dégradation. Cette dégradation n'a pas beaucoup d'influence sur ses propriétés chimiques, mais elle influe sur la viscosité. D'après la conception de Staudinger, la macromolécule filiforme est en général constituée par la répétition en ligne droite d'un motif unique (par exemple, la formaldéhyde dans les polyoxyméthylènes), et c'est la substance fondamentale, correspondante à un motif, qui fixe les propriétés chimiques, sauf celles qui correspondent aux groupes terminaux de la molécule filiforme.

2) La micelle est un paquet irrégulier des molécules ordinaires. La grandeur de la micelle dépend du degré d'association de ces petites molécules et varie d'un cas à l'autre, suivant les conditions extérieures.

3) D'après von Weimarn (3), les micelles ont une structure régulière, semblable à celle d'un petit cristal.

4) D'après Wyrouboff et Verneuil (4), les micelles minérales seraient des sels ou oxydes condensés. C'est à peu près le point de vue de Staudinger, sous une forme d'apparence différente. Pour les micelles organiques, on peut admettre que les deux conceptions se confondent.

Dans les quatre cas, la grandeur de la micelle pour un colloïde déterminé n'est pas obligatoirement uniforme. La solution contient un mélange de particules de tailles différentes ; la grosseur prépondérante est déterminée par les conditions de formation du colloïde en question. Elle est caractéristique pour un colloïde donné. Pour achever de connaître ce colloïde, il faudrait pouvoir déterminer les proportions relatives des micelles de diverses grandeurs ; ce problème est actuellement insoluble, bien que l'ultracentrifuge en donne une solution partielle. Faute de mieux, on admet que les propriétés des colloïdes sont déterminées par la grandeur moyenne de leurs micelles, mais on n'en a aucune preuve expérimentale, situation d'autant moins satisfaisante qu'il y a plusieurs manières de définir la moyenne.

Poids moléculaire ou micellaire. — Un grand nombre de propriétés physico-chimiques des solutions sont entièrement déterminées par la pression osmotique des corps dissous. Cette pression osmotique, pour les non électrolytes, est indépendante de la grandeur et de la nature de la molécule et ne dépend que de sa concentration. Einstein a montré le premier par la théorie que cette indépendance s'étendait jusqu'aux particules visibles au microscope, et cette généralisation, vérifiée expérimentalement par J. Perrin, est à la base de la théorie du mouvement brownien.

Au point de vue cinétique donc, si nous considérons une suspension des grains tous égaux, nous avons le droit d'appeler « molé-

cule-gramme » de ces grains, quelle que soit leur nature, le produit de leur masse unitaire par le nombre d'Avogadro N . *Cette définition laisse entièrement de côté les propriétés chimiques des corps.* Si les grains ne sont pas tous égaux, nous n'avons, bien entendu, qu'un poids moléculaire moyen ; comme il a été dit plus haut, ce sera le cas général des colloïdes.

Le chiffre trouvé pour le poids moléculaire d'une certaine suspension (ou solution colloïdale) ne vaut que pour cette suspension. Si en effet on la dilue, on ne peut pas affirmer à priori que la dimension des grains (ou unités physiques) restera la même. Ils peuvent se dissocier ou s'associer. Les variations de la grandeur peuvent également se produire, si l'on passe d'un solvant à l'autre. La mesure du poids moléculaire cinétique dans les diverses solutions et dans divers solvants apparaît ainsi comme meilleur moyen de choisir entre les diverses conceptions relatives à la micelle. Si l'on suit Wyruboff, Verneuil et Staudinger, on est conduit à penser que le poids moléculaire sera indépendant de la dilution (pourvu qu'elle soit assez grande) et du solvant, et qu'il restera toujours très grand, même à des concentrations très faibles, accessibles à l'expérience. Si, au contraire, on suit Mark et Meyer, ou von Weimarn, le poids moléculaire cinétique doit être très variable et sa valeur minima sera le poids moléculaire de la plus petite unité qui peut entrer dans la formation de l'édifice cristallin (von Weimarn) ou semiamorphe (Mark et Meyer). En particulier, si on change la nature du solvant, l'état d'association de la micelle doit changer aussi, comme c'est la règle pour les cristalloïdes.

Cette méthode de variation du solvant n'a pas été employée systématiquement jusqu'ici. Beaucoup de colloïdes (colloïdes minéraux, protéines) ne sont solubles que dans l'eau et ne se prêtent pas à son emploi.

Au moment où j'ai commencé ce travail, elle n'avait pas été appliquée à la cellulose et à ses dérivés, et toutes les théories avaient des partisans. D'une part, la conception de grandes molécules filiformes énoncée par E. Fischer pour les protéines, et admise aussi pour la cellulose, avait été mise en doute en 1920 par l'application de la méthode des rayons X à l'étude de la cellulose (5). Des équidistances, trouvées très petites en comparaison avec la dimension de la molécule, décelaient la présence dans la particule colloïdale de petites unités, régulièrement disposées, molécules de glucose ou de biose. D'autre part, Hess et ses collaborateurs avaient cru constater, en 1923, que les dérivés de la cellulose donnaient dans l'acide acétique un abaissement du point de congélation correspondant à un poids moléculaire très faible (quelques centaines au plus). Ceci laisse supposer une dissociation réversible du produit dans ce solvant, ce qui n'est possible que si la particule est une association de très petites molécules faiblement liées.

Donc, si les rayons X avaient fixé la constitution de la cellulose à l'état solide, la nature de la particule en solution était fort incer-

taine. En dehors des résultats très contestés de Hess, deux hypothèses principales restaient en faveur : celle des molécules isolées, filiformes (Staudinger), et celle du paquet régulier, de petits cristaux unis par des forces de cohésion (Mark et Meyer).

Le premier problème à résoudre était le choix entre les deux hypothèses.

MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE CINÉTIQUE

Il existe cinq méthodes principales de détermination du poids moléculaire :

- 1° Détermination de la densité de vapeur ;
- 2° Ebullioscopie ;
- 3° Cryoscopie ;
- 4° Pression osmotique ;
- 5° Equilibre de sédimentation dans une ultracentrifugeuse.

La première méthode n'est pas applicable aux colloïdes, puisqu'ils ne sont pas volatils. La seconde et la troisième méthode ne sont pas assez sensibles, étant donné la grosseur de la particule colloïdale, et exigeant une pureté inaccessible des substances étudiées. Par exemple, 1 ‰ d'eau, absorbée par un colloïde de poids moléculaire 100.000 (amidon ou cellulose), abaisse le poids moléculaire, observé par cryoscopie ou par ébullioscopie, de 100.000 à 18.000. Aucune méthode analytique ne peut déceler 1 ‰ d'eau ; le nombre obtenu par cryoscopie ou par ébullioscopie ne représente que la limite inférieure du poids moléculaire inconnu.

La cinquième méthode, qui est applicable seulement à de très grosses molécules, demande une installation tellement coûteuse qu'elle ne peut pas être considérée comme une méthode courante. Sa précision est contestable ; elle est beaucoup plus propre à mettre en évidence l'hétérogénéité du produit étudié qu'à donner une valeur absolue du poids moléculaire.

Par contre, la méthode de la pression osmotique convient aux colloïdes. La préparation des membranes semi-perméables aux colloïdes ne présente pas de difficultés ; l'influence des impuretés à petit poids moléculaire est exclue, puisqu'elles se répartissent uniformément de deux côtés de la membrane. De plus, l'effet osmotique est facilement mesurable pour des concentrations moléculaires très petites. Ainsi, pour une solution aqueuse $m/10.000$ (soit en poids de l'ordre de 5 ‰), l'abaissement du point de congélation par rapport à celui du solvant est de $0,000185^\circ$, pratiquement non mesurable, tandis que la pression osmotique de la même solution est égale à 2,4 cm. d'eau, grandeur très accessible.

Le rapport entre la pression osmotique observée P en atmosphères et le poids moléculaire M du corps dissous est donné par la formule :

$$M = 22,41 (1 + 0,00367 t) \cdot c/P$$

où c est la concentration en grammes par litre. Il suffit de mesurer la pression P à une concentration connue pour avoir le poids moléculaire. Si la pression P augmente dans le même rapport que la concentration c , le poids moléculaire M reste indépendant de la concentration. En réalité, cette indépendance n'est jamais vérifiée, dès que la concentration n'est pas petite. Les mesures effectuées avec les corps cristallisés de constitution connue (sucre) montrent une déviation de la proportionnalité de P à c , qui devient pratiquement négligeable pour des concentrations de l'ordre de $M/50$. Cette déviation est dans le sens opposé à celle que provoquerait une association éventuelle des molécules.

Lorsqu'on a cherché à appliquer la méthode de la pression osmotique à des colloïdes, on a constaté des anomalies beaucoup plus fortes qu'avec les cristalloïdes. Pour certains colloïdes, en particulier pour ceux que j'étudie en ce travail, les déviations ont été si grandes que la méthode n'a pas été considérée comme applicable. Ces anomalies étaient les suivantes :

1) A partir d'une certaine concentration c_a , la pression osmotique cesse d'être proportionnelle à la concentration. Pour les protéines, il semble que cette concentration c_a soit relativement grande (souvent $> 2 \%$) et qu'on puisse facilement se placer dans les conditions où la loi de van't Hoff est observée. Au contraire, pour la plupart des autres colloïdes, et pour la cellulose en particulier, cette concentration c_a est tellement petite ($< 0,2 \%$) qu'on n'y était pas arrivé ; de telle sorte qu'il ne semblait y avoir *aucune région de proportionnalité* entre la pression osmotique et la concentration (contrairement à la loi de van't Hoff).

2) Pour les colloïdes solubles dans plusieurs solvants, et pour les dérivés de la cellulose en particulier, la pression osmotique, à concentration égale, dépend du solvant.

L'explication théorique de la variation anormale de la pression osmotique avec la concentration manque jusqu'à présent. Si le poids moléculaire apparent augmentait avec la concentration, on pourrait songer à une association en solution concentrée, mais il varie justement dans le sens inverse.

Pour certains colloïdes, par exemple l'acétylcellulose, on peut représenter la variation de la pression osmotique P avec la concentration par une formule telle que (6) :

$$P = Ac + Bc^2 \quad (1)$$

de telle manière que si on porte sur un diagramme, d'un côté les valeurs de c , de l'autre celles de P/c , tous les points sont en ligne droite. En prolongeant cette droite jusqu'à l'axe, on a la valeur limite P/c pour $c = 0$, d'où on déduit la valeur vraie du poids moléculaire. Ce résultat est du plus grand intérêt, et en gros mes travaux le confirment. Cependant, comme on le verra, la relation linéaire indiquée par Buchner et Steutel n'est pas générale ; elle ne s'étend pas à tous les solvants et il est nécessaire, pour avoir en tout cas des valeurs exactes du poids moléculaire, de faire les mesures à des concentrations dix fois plus petites que celles qu'ils ont employées.

La formule (1) a jusqu'à présent une valeur purement empirique, car elle ne conduit pas à une interprétation physique de la variation de P/c . Cette interprétation, il est vrai, a été tentée par Wo. Ostwald (7), pour qui le terme en c seul représente une véritable pression osmotique, le terme en c^2 représentant une *pression de gonflement*. Malheureusement, le sens physique de cette pression n'est pas précisé, au moins d'une manière suffisamment claire ; la considération de cette pression ne fait donc faire aucun progrès à la question.

La solvation des micelles a été invoquée, notamment par K. H. Meyer (8). Le poids moléculaire de la nitrocellulose serait en relation avec la pression osmotique selon la formule :

$$M = 22,41 (1 + 0,00367 t) \frac{c}{(1 - cb) P} \quad (2)$$

dans laquelle b représente le volume en litres d'un gramme de substance solvatisée en solution. P et c étant deux grandeurs expérimentales, cette équation contient deux inconnues M et b . Il est clair qu'elle n'a de valeur que si, en calculant ces deux inconnues à partir des données expérimentales, on trouve des valeurs indépendantes de la concentration. Mais il n'en est pas ainsi. Si on emploie pour le calcul les nombres de Duclaux et Wollman (9), relatifs aux grandes dilutions de nitrocellulose dans l'acétone (concentrations de 1,16 et 3,65 gr./litre), on obtient $M = 53.000$ et $b = 0,105$, tandis que si on fait intervenir les concentrations élevées (106 et 141 gr./litre), on obtient des valeurs tout à fait différentes : $M = 10.350$ et $b = 0,0046$. Il faut alors supposer que la solvation dépend de la concentration, ce qui ne fait qu'embrouiller la question davantage ; de toute manière, la formule de K. H. Meyer ne peut conduire à la détermination des poids moléculaires. D'ailleurs, au temps où K. H. Meyer a invoqué la solvation, il manquait une méthode pour la mesurer, et les nombres obtenus par son calcul n'étaient pas vérifiables. Comme on verra dans la suite, j'ai appliqué à ces corps une méthode électrochimique nouvelle, qui permet de déterminer la valeur de leur solvation.

Les chiffres obtenus dans les solutions diluées sont vingt fois plus petits que ceux que donne le calcul. Cette discordance montre que la raison invoquée par K. H. Meyer ne peut pas à elle seule expliquer la déviation par rapport à la loi de van't Hoff.

Orientation de la recherche. — Le but du présent travail était de chercher si les anomalies de la pression osmotique ne disparaîtraient pas aux concentrations très faibles et si la pression osmotique à des dilutions très grandes ne deviendrait pas, comme pour les cristalloïdes, une constante indépendante du solvant et de la dilution. On verra qu'il en est bien ainsi et que le poids moléculaire moyen d'une nitrocellulose, d'une acétylcellulose ou d'un polystyrène est une grandeur parfaitement définie.

Il était nécessaire, pour arriver à ce résultat, de pousser les mesures jusqu'aux concentrations les plus faibles (0,05 %, correspondant à une pression de 2 à 3 millimètres d'eau). C'est seulement pour des concentrations de cet ordre que la solution peut être considérée comme suffisamment diluée, aussi bien pour les mesures de viscosité que pour celles de pression osmotique. Les auteurs qui m'ont précédé n'ont pas dépassé 0,3 % (Duclaux et Wolman) (9), 0,85 % (Buchner et Steutel) (6), et, de plus, leurs mesures ont été le plus souvent limitées à un seul solvant.

Partie expérimentale. — On sait qu'en général la mesure d'une pression osmotique avec une membrane de collodion (ou analogue)

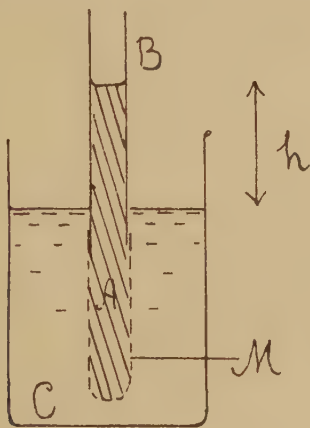


FIG. 1.

B, tube de verre. - M, manchon semi-perméable. - A, solution. - C, solvant.

consiste à enfermer la solution étudiée dans un manchon poreux M en forme de doigt de gant (fig. 1) assujéti à l'extrémité d'un tube de verre B, à plonger le manchon dans le solvant qui a servi à préparer la solution, et à déterminer la pression d'équilibre, c'est-

à-dire la pression pour laquelle le solvant ne filtre à travers la membrane perméable ni dans un sens ni dans l'autre.

Les diverses solutions étaient préparées à partir d'une même solution-mère, par dilution au moyen du même solvant qui avait servi à préparer cette solution. Le liquide extérieur à la membrane était aussi le solvant, pris dans le même flacon. Tous les liquides étaient purifiés avant l'emploi par plusieurs distillations fractionnées.

Au cours des mesures, les concentrations des solutions pouvaient changer, soit par suite de l'augmentation de volume (endosmose), soit par suite de l'adsorption du corps dissous par la membrane. Des effets de ce genre étant particulièrement à craindre pour les grandes dilutions (la quantité de nitrocellulose mise en œuvre ne dépassait pas alors 3 milligrammes), la concentration devait être déterminée après chaque mesure.

Cette partie du travail s'est montrée la plus pénible. Le mode de dosage était différent suivant la nature du solvant. S'il était volatil, j'évaporais à sec 4 cm³ de solution. Dans les autres cas, j'ai précipité le colloïde en ajoutant à la solution un volume triple d'eau ou de sulfure de carbone. La solution étant très diluée, le précipité était très dispersé, le plus souvent invisible, et on ne s'apercevait de son existence que par l'opalescence du liquide. Je refiltrais le liquide sur un microfiltre, autant de fois qu'il était nécessaire pour que le filtrat ne montre plus traces d'effet Tyndall dans un faisceau de lumière intense. Les nombres d'analyse sont exacts à 1 % près, comme l'ont montré les vérifications. Les pesées sont faites à 0,01 mg. près.

Exemple : Dinitrocellulose dans benzoate d'éthyle et dans acétophénone.

Dans 4 cm³ :

mis 0,01343 gr.	retrouvé 0,01340 gr.
» 0,006715 gr.	» 0,00673 gr.

L'ensemble des analyses a d'ailleurs montré que les effets d'absorption et de dilution sont très peu importants.

Mesures des pressions. — Ces mesures ont demandé des appareils spéciaux et des précautions particulières à cause de la petitesse des pressions osmotiques. La principale cause d'erreur à craindre est l'évaporation inégale de la solution et du solvant lorsque celui-ci est très volatil (acétone, sulfure de carbone). Le type d'osmomètre auquel je suis finalement arrivée ne repose sur aucun principe nouveau et ne diffère des autres que par la commodité et le prix peu élevé. Ce dernier avantage permet d'en avoir un grand nombre et de faire plusieurs mesures en même temps (jusqu'à 15 simultanément), avantage considérable, puisque chaque mesure

dure au minimum quatre jours. L'appareil est représenté sur la figure 2.

Le manchon de collodion dénitré est fixé à la manière ordinaire (bande de papier et fil) sur l'élargissement cylindrique *g* du tube capillaire ; l'ensemble est suspendu par un fil de platine à un crochet de verre fixé au bouchon *a* du tube, qui est rempli de solvant B. Ce tube est plongé jusqu'au bouchon dans l'eau du thermostat C ; il est maintenu par la douille en cuivre *e*. L'évaporation du solvant est complètement évitée. L'appareil peut être employé pour tous les solvants. Les lectures se font à l'aide d'un cathéto-

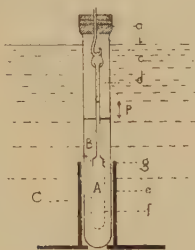


FIG. 2.

A, solution. - B, solvant. - *d*, capillaire. - *a*, bouchon. - *b*, crochet en verre.
c, fil de platine. - *e*, support. - *f*, manchon semi-perméable. - *g*, tube
cylindrique sur lequel on fixe le manchon. - C, eau du thermostat.

mètre à travers les parois du tube, qui doit être en verre étiré et non moulé. Les faces du thermostat doivent être en glace et non en verre. Il est préférable de s'arranger de telle manière qu'au début de l'expérience, la différence des niveaux intérieur (solution) et extérieur (solvant) soit inférieure à la pression osmotique : le niveau intérieur va alors en s'élevant. Son mouvement est suivi au cathétomètre jusqu'à ce qu'il s'arrête ; l'équilibre est atteint en général en trois à cinq jours. Je n'ai jamais remarqué d'altération des solutions. Les mesures, sur des concentrations différentes, se font dans un ordre quelconque et sont plus ou moins longues ; les points qu'elles donnent s'alignent toujours régulièrement. D'une façon générale, la mesure de la pression osmotique est très sûre.

Résultats. — Les figures 3, 4, 5 et 6 se rapportent aux dinitro-cellulose n° 4, fraction 2 ; diacétylcellulose n° 2, fraction 2, et à deux fractions de polystyrène. Elles donnent pour tous les solvants la variation du rapport P/c en fonction de la concentration. Ces figures mettent en évidence deux faits suivants :

1) Quand la concentration diminue, le rapport P/c relatif à un solvant déterminé tend vers une limite. La variation du rapport avec la concentration peut être approximativement linéaire, comme l'ont annoncé Buchner et Steutel, mais pour la plupart des sol-

vants la loi est plus compliquée. L'extrapolation en ligne droite n'est donc pas toujours justifiée. On ne peut, de toute manière, la faire que si le dernier point se rapporte à une concentration très faible (0,1 % environ).

Pour l'acétylcellulose seule, à la précision des mesures près, les points se disposent pour chaque solvant sur une ligne droite.

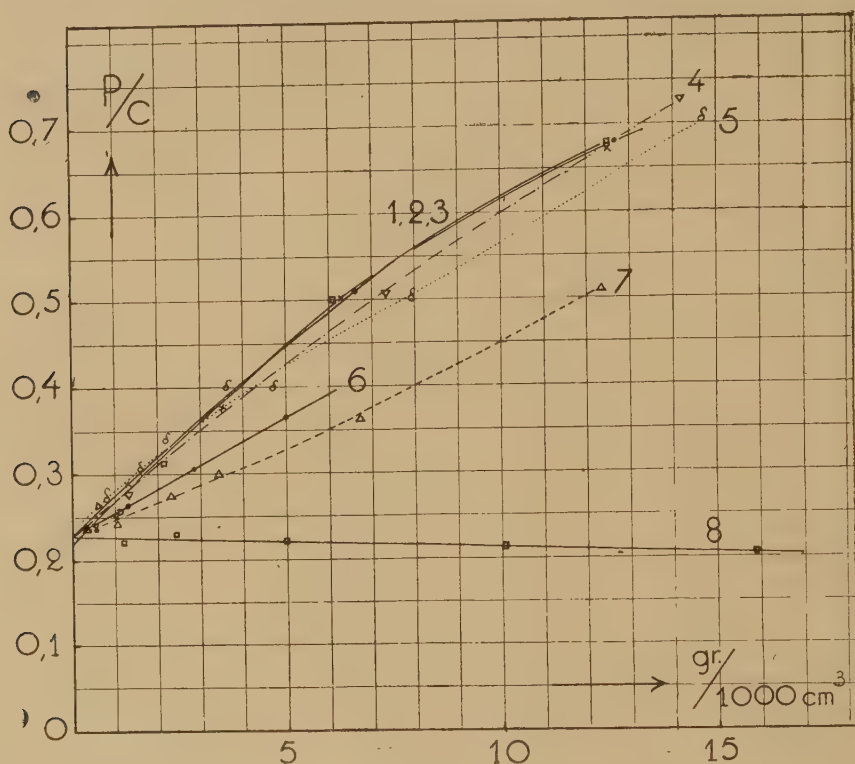


FIG. 3.

Variation de la pression osmotique des solutions de nitrocellulose en fonction de la concentration.

Solvants : 1. Benzoate d'éthyle + 11 % alc. abs. - 2. Salicylate de méthyle + 20 % CH_4O . - 3. Acétophénone + 3 % alc. abs. - 4. Cyclohexanone + 5,8 % alc. abs. - 5. Acétone. - 6. Acide acétique. - 7. Alcool méthylique. - 8. Nitrobenzène.

2) Les limites correspondant aux divers solvants sont identiques, c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine dilution, le poids moléculaire apparent est indépendant de la concentration et du solvant. C'est le poids moléculaire véritable. Je rappelle ici que ce poids moléculaire n'avait pu être atteint par aucune méthode.

Pour la nitrocellulose que j'ai employée, il est égal à 111.000 ± 5.000 ; pour l'acétylcellulose, à 66.500 ± 3.000 , et pour

les deux fractions de polystyrolène à 720.000 ± 100.000 . Bien entendu, dans tous les cas il ne s'agit que d'un poids moléculaire moyen, puisque les produits étudiés renferment encore, malgré le fractionnement, des molécules de grosseur différente.

Pour tous les corps, j'ai fait varier le plus possible la nature chimique et la grandeur moléculaire des solvants ; il est donc légitime de penser que le résultat est général.

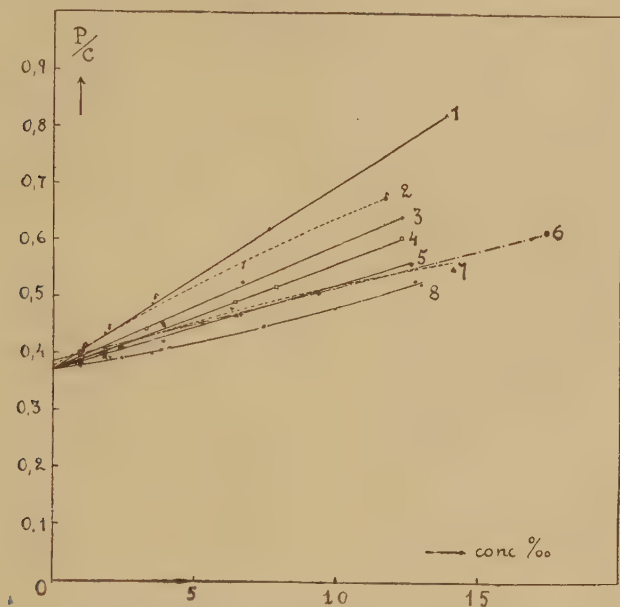


FIG. 4.

Variation de la pression osmotique des solutions d'acétylcellulose en fonction de la concentration.

Solvants : 1. Tétrachloréthane + 13,35 % alc. abs. - 2. Acide acétique.
3. Acétonitrile. - 4. Dioxane. - 5. Acétone. - 6. Nitrométhane. - 7. Cyclohexanone. - 8. Formiate d'éthyle + 2 % alc. abs.

La figure 3 montre pourquoi Duclaux et Nodzu ont trouvé que le poids moléculaire de la nitrocellulose dépendait du solvant, à concentration égale (10). Cela tient simplement à ce qu'ils ont étudié des solutions de concentration moyenne assez forte (de 0,58 à 2,53 %). La variation de la pression osmotique avec la concentration est très différente pour les divers solvants. Si l'on désigne par M le poids moléculaire vrai donné par les solutions les plus diluées, le poids moléculaire apparent (déduit de la pression osmotique par la règle habituelle) pour la concentration de 1 % est, dans l'acétone, égal à 0,4 M, tandis qu'il est égal à 1,10 M dans le nitrobenzène. Il n'est donc surprenant que Duclaux et Nodzu aient trouvé pour le poids moléculaire de la même nitrocellulose 27.700 dans l'acétone et 44.500 dans le nitrobenzène.

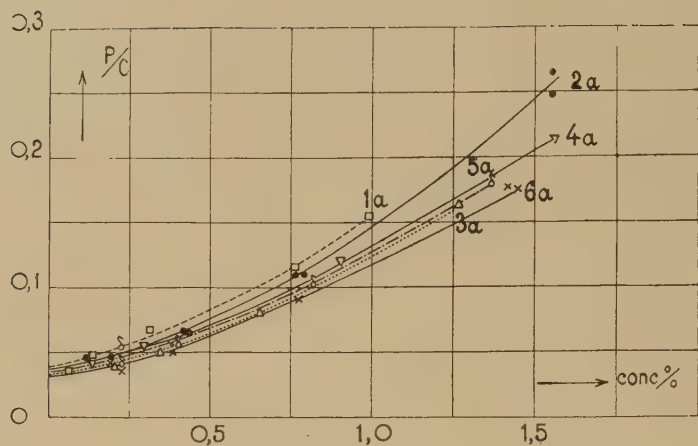


FIG. 5.

Variation de la pression osmotique des solutions de polystyrène en fonction de la concentration.

Solvants : 1. Chloroforme. - 2. Benzène. - 3. Tétraline. - 4. Sulfure de carbone.
5. Tétrachlorure de carbone. - 6. Dioxane.
Fraction 1 du polystyrène.

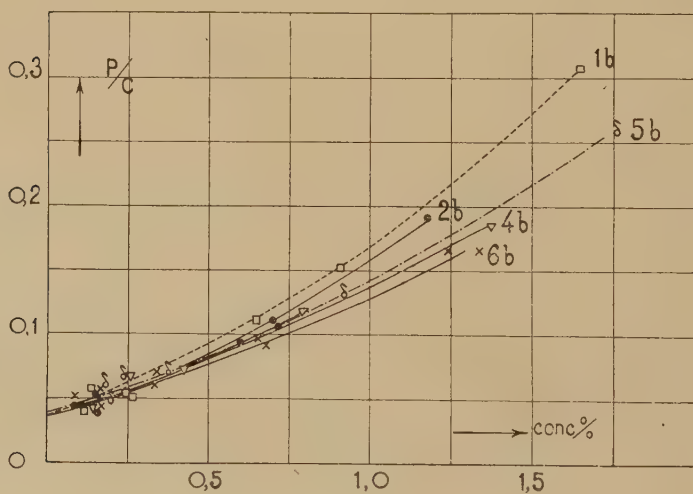


FIG. 6.

Variation de la pression osmotique des solutions de polystyrène en fonction de la concentration.

Même notation que pour la figure 5. — Fraction 2 du polystyrène.

Le nitrobenzène comme solvant de la nitrocellulose

Aussi bien en ce qui concerne la pression osmotique qu'en ce qui concerne la viscosité (comme on le verra au chapitre IV), le nitrobenzène est un solvant différent des autres par les propriétés des solutions qu'il donne avec certains échantillons de nitrocel-

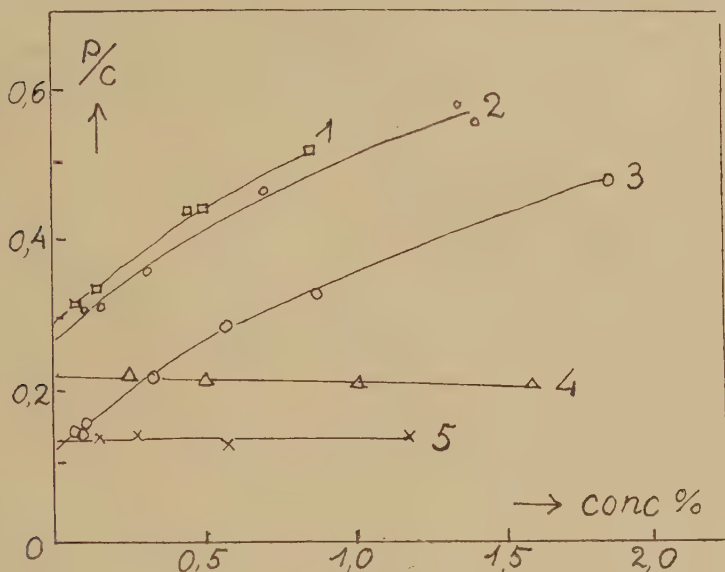


FIG. 7.

Variation avec la concentration de la pression osmotique de diverses nitrocelluloses dans le nitrobenzène.

Nitrocellulose n° 5 : 1 — fraction 3 ; 2 — pas fractionnée ; 3 — fraction 1.
Nitrocellulose n° 4 : 4 — fraction 2 ; 5 — fraction 1.

lulose. Au point de vue de la pression osmotique, on voit sur la figure 3 que le poids moléculaire de la nitrocellulose n° 4, fraction 2, dans le nitrobenzène est indépendant de la concentration entre des limites très étendues. Si pour toutes les nitrocelluloses l'effet était le même, on pourrait dire que pour l'étude de la nitrocellulose, le nitrobenzène est un solvant de choix : il suffirait d'une mesure pour avoir le poids moléculaire, tandis qu'avec les autres solvants il faut plusieurs solutions de concentrations variées et une série de mesures. En raison de l'intérêt que présenterait ce résultat, j'ai entrepris une série de déterminations du poids moléculaire de différents échantillons de la nitrocellulose dans le nitrobenzène. La figure 7 représente les résultats obtenus.

Elle montre que, malheureusement, l'indépendance du rapport P/c par rapport à la concentration n'est pas observée pour toutes

les nitrocelluloses. L'allure des courbes dépend de la préparation de la nitrocellulose, mais ne dépend pas de son degré de fractionnement. L'inclinaison des courbes est la même pour toutes les fractions de la même nitrocellulose. Le nitrobenzène n'est donc pas supérieur aux autres solvants ; au contraire, sa grande viscosité rend les mesures plus longues.

La cause de la variation du quotient P/c avec la concentration n'est pas actuellement connue. Elle doit dépendre des influences mutuelles des molécules dissoutes (puisque la variation est proportionnelle à la concentration) et du solvant employé. Mes résultats font cependant progresser la question, car ils permettent d'éliminer au moins une des théories actuellement en cours. La non proportionnalité de la pression osmotique à la concentration, observée au début uniquement sur des colloïdes électrolytiques, avait été expliquée par l'ionisation des micelles. Il est possible que cette ionisation intervienne, mais elle n'est en tout cas qu'un des facteurs à considérer, puisque nous retrouvons le même phénomène avec le polystyrène non ionisé. Il est même particulièrement fort dans ce cas, puisque pour les deux fractions le poids moléculaire apparent est déjà la moitié du poids moléculaire vrai à la concentration de 0,5 %.

Le degré d'association en solution

On sait que le degré d'association des corps associés en solution dépend en général du solvant employé. Le poids moléculaire apparent, calculé à partir des pressions osmotiques observées dans les divers solvants, doit être variable pour les corps associés. Pour tous les colloïdes, j'ai fait varier le plus possible la nature chimique et la grandeur moléculaire des solvants (voir les légendes des figures). Puisque le poids moléculaire limite pour les corps étudiés est le même dans tous les solvants, l'association limite doit aussi être nulle (car il est invraisemblable que tous les solvants que j'ai employés donnent le même degré d'association). La micelle en solution étendue *est ainsi assimilable à une molécule unique*.

Cependant, pour les corps ionisés, le poids moléculaire observé par toutes les méthodes dépend du degré d'ionisation. Pour les cristalloïdes, en cas d'ionisation totale, le poids moléculaire apparent est 2,3... fois plus petit que le nombre réel, suivant le nombre des ions fournis par une molécule. Il n'y a pas de raison qui empêche d'appliquer une règle analogue aux colloïdes ; il faut donc connaître leur degré d'ionisation. Ce n'est que pour les polystyrènes que l'on peut à priori le négliger. Pour les dérivés de la cellulose, dont la nature électrochimique n'a pas fait sujet jusqu'à présent d'une recherche spéciale, l'ionisation éventuelle peut influencer les données relatives aux poids moléculaires. Le chapitre suivant est consacré à l'étude du degré d'ionisation des produits cellulosiques.

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS DES ESTERS CELLULOSIQUES

On ne peut pas à priori savoir si les solutions des dérivés cellulosiques sont conductrices ou non. En général, la solubilité dans l'eau d'un colloïde entraîne sa conductibilité (colloïdes minéraux, protéines) et la solubilité dans un liquide non ionisant entraîne la non-conductivité (caoutchouc). Mais la plupart des dérivés cellulosiques, et notamment les plus communs (nitro- et acétylcelluloses), sont insolubles *à la fois* dans l'eau et dans les hydrocarbures et solubles uniquement dans les solvants de pouvoir ionisant moyen. Ils n'entrent donc ni dans une catégorie, ni dans l'autre. Nous verrons de suite que tous les composés cellulosiques sont plus ou moins ionisés, en restant toujours intermédiaires entre les deux classes extrêmes des colloïdes.

Nature des solutions étudiées. — J'ai employé les di- et tri-nitrocelluloses, les di- et tri- acétylcelluloses. Comme solvant, je me suis bornée à l'acétone, pour la raison suivante : la conductivité des solutions étant toujours très petite, le solvant doit avoir une conductivité propre encore beaucoup plus petite pour que les mesures soient possibles. D'autre part, il ne doit pas avoir une résistance trop grande, pour ne pas rendre les mesures trop difficiles. Enfin, il doit avoir le pouvoir solvant le plus étendu pour rendre possibles les comparaisons entre divers dérivés cellulosiques. L'acétone satisfait à toutes ces conditions. Le formiate de méthyle et la pyridine ne se prêtent pas à ces mesures.

Méthode. — La solution étant placée dans un tube de dimensions connues (*fig. 8*), on fait passer dans ce tube un courant d'intensité connue et on mesure à l'aide d'un électromètre de Wulf la différence de potentiel entre les deux extrémités du tube, par le moyen de deux électrodes auxiliaires. La valeur du courant est mesurée en déterminant, par le même électromètre, la différence de potentiel formée par le même courant aux deux extrémités d'une grande résistance métallique connue (de 0,1 à 93 mégohms).

Pour déterminer la part de la conductivité attribuable au colloïde, il faut soustraire de la conductivité de la solution celle du liquide intermicellaire. On obtient celle-ci en laissant la solution colloïdale enfermée dans un manchon semi-perméable, au contact du solvant pur, assez longtemps pour que l'équilibre de concentration des sels diffusibles soit établi. Il s'est montré au cours de

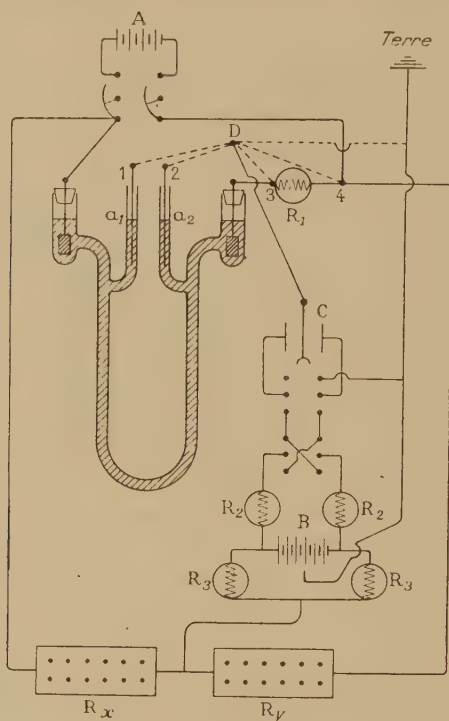


FIG. 8.

Mesure des conductibilités des solutions acétoniques.

A = 8 volts, B = 80 volts, $R_1 = 0,1$ à 93 mégohms, $R_2 = 1$ mégohm, $R_3 = 10^2$ ohms, $R_x + R_y = 41.000$ ohms, C = électromètre unifilaire de Wulf, D = commutateur, 1 et 2 électrodes auxiliaires.

mesures qu'une purification préalable par dialyse est nécessaire, car la différence des conductivités de la solution et du liquide intermicellaire va en augmentant à mesure que cette dialyse se poursuit, et n'atteint sa valeur limite que lorsque la purification est terminée. L'explication de ce phénomène, d'apparence anormale, est donnée au chapitre IV, § 2, page 35.

Résultats. — Le tableau I reproduit quelques-uns des résultats obtenus. J'ajoute, à titre de comparaison, que les conductivités

d'un gr.-équivalent des sels solubles dans l'acétone sont, à la même température, comprises entre $\Lambda = 120$ et $\Lambda = 180$.

TABLEAU I

	Poids moléc.	Conc. %	$\kappa \cdot 10^{-6}$	Λ
Di-nitrocellulose	45.000	4,08	12,48	13,8
»	96.000	1,74	1,84	10,5
»	250.000	1,47	0,75	12,8
Tri-nitrocellulose	120.000	0,41	0,136	4,0
Di-acétylcellulose	66.400	2,08	0,86	2,7
Tri-acétylcellulose	60.600	0,93	0,22	1,4
»	25.000	0,65	0,20	0,8

On voit que les conductivités sont faibles, mais que si on les rapporte à la molécule, elles ne sont pas négligeables. Une molécule de di-nitrocellulose se comporte comme une molécule dont l'ionisation serait environ 1/10. Pour les trois di-nitrocelluloses employées, la conductivité moléculaire est presque la même. Elle est plus faible pour la tri-nitrocellulose et surtout pour les acétylcelluloses. Aux erreurs d'expérience près, la conductivité est proportionnelle à la concentration entre 0 et 7,5 % en poids. Ce point est particulièrement à noter, puisque d'autres propriétés, telles que la pression osmotique, ne sont pas proportionnelles à la concentration.

Discussion. — Le mécanisme de la conductivité d'un corps quelconque ne peut être établi que si l'on détermine la nature des ions qu'il forme. Cette recherche est ici impossible à cause de la valeur très faible de la conductivité. Un calcul simple montre que même les méthodes de microanalyse seraient d'une sensibilité très insuffisante.

On pourrait expliquer la conductivité par l'existence dans chaque molécule d'un groupe faiblement ionisé ; ce serait par exemple le groupe carboxyle, dont E. Schmidt (11) pense avoir établi l'existence en bout de chaîne. On comprendrait, dans ce cas, que trois échantillons de poids moléculaire très différent (voir tableau I) aient donné la même conductivité moléculaire. Mais cela peut tout aussi bien s'expliquer en admettant que chaque molécule porte un nombre plus grand, proportionnel à sa longueur, de groupes très faiblement ionisés, par exemple des groupes OH alcooliques. Tous les produits étudiés ayant été stabilisés dans une eau alcaline, les ions extérieurs de la micelle seraient des ions Na ou Ca.

On peut invoquer aussi un phénomène purement électrocinétique. La particule cellulosique, par elle-même rigoureusement non conductrice, fixerait par adsorption des ions présents dans la solu-

tion, et la couche double ainsi formée communiquerait une certaine conductivité à l'ensemble du liquide.

Il n'est pas possible, en raison des très petites quantités de matière auxquelles la conductivité est attribuable, de décider expérimentalement entre cette hypothèse et la précédente. Le fait essentiel, au point de vue expérimental, est qu'il y a dans les solutions de produits cellulosiques une partie conductrice, *inséparable par dialyse*, et que cette partie est *extrêmement faible*.

L'ionisation de la micelle ne peut pas, par conséquent, influencer beaucoup la pression osmotique des produits cellulosiques. Pour les acétylcelluloses, elle est négligeable. L'incertitude ne semble pas dépasser 10 % dans le cas le plus défavorable (di-nitrocellulose).

La concordance des résultats obtenus par la méthode osmotique pour le poids moléculaire limite, en étudiant les solutions dans les solvants variés de pouvoir ionisant différent, apporte un argument dans le même sens. L'ionisation varie en effet nécessairement avec la nature du solvant. Si elle intervenait, le poids moléculaire limite dépendrait du solvant, tandis qu'il est le même pour tous, à 5 % près.

CHAPITRE IV

LES RELATIONS ENTRE LE SOLVANT ET LA MOLECULE CELLULOSIQUE EN SOLUTION

- § 1. — *Viscosité* des solutions de dérivés de cellulose et de polystyrène.
- § 2. — *Gonflement* des micelles des esters cellulosiques en solution.
- § 3. — *Dispersion rotatoire* des esters cellulosiques en différents solvants et en présence de différents sels.
- § 4. — *Ultrafiltration*.
- § 5. — Influence des sels sur la *solubilité* de la cellulose.

Entre une molécule dissoute et les molécules du solvant, il y a toujours des forces d'attraction. Quand ces forces sont suffisamment grandes, un certain nombre des molécules du solvant sont liées à la molécule dissoute et forment une couche immobile tout autour d'elle. Cette liaison entre la molécule dissoute et le solvant s'appelle solvation du corps en solution.

La solvation augmente évidemment le volume apparent des particules en solution. En plus, elle provoque une déformation de la molécule en solution. Pour les électrolytes, la déformation va jusqu'à la rupture de la molécule en deux ou plusieurs ions. Pour les non électrolytes, elle aboutit à des tensions qui se manifestent par le changement du spectre d'absorption et surtout du pouvoir rotatoire.

La solvation des colloïdes a fait l'objet de beaucoup d'études. Faute de mesures directes, on a cherché à la connaître par ses conséquences : très souvent, on l'a déduite des mesures de viscosité. Mais les raisonnements qui relient la viscosité à la solvation renferment une part considérable d'hypothèses et, comme nous le verrons, l'un au moins d'entre eux, le plus répandu, est absolument contredit par l'expérience, l'autre restant en discussion.

Chaque raisonnement est lié à une conception particulière de la structure de la micelle colloïdale :

1) La micelle est composée d'une molécule unique et filiforme. La couche adhérente augmente son volume dans les mêmes proportions que celui des molécules cristalloïdes. La forme allongée est conservée et le rapport entre la longueur et la largeur reste très élevé.

2) Si, au contraire, la micelle est formée d'un assemblage de molécules, le solvant peut s'introduire à l'intérieur de cette micelle en écartant les molécules les unes des autres, sans d'ailleurs pouvoir les détacher totalement. Cet écartement des chaînes dans les cristallites pendant le gonflement, processus précédant la dissolution, est bien visible par les rayons X. Le degré de solvation ainsi compris doit avoir comme limite supérieure la solvation totale de chaque chaîne à l'état isolé. Or, beaucoup d'auteurs ont attribué aux colloïdes organiques, tels que la cellulose, la gélatine, les polystyrôlènes, etc., le pouvoir d'augmenter leur volume, au contact du solvant, dans des proportions extraordinaires. Entre les chaînes formant une micelle, il pourrait, d'après eux, s'introduire assez de solvant pour que son volume augmente plusieurs centaines de fois. Cette hypothèse a été invoquée surtout par Arrhenius (12), Fikentscher et Mark (13), Wo. Ostwald (14), pour expliquer la viscosité énorme des solutions de ces colloïdes au moyen de la formule d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$$

qui fait intervenir le volume apparent φ des particules, c'est-à-dire la somme de leur volume réel et de celui de la couche de solvation.

Staudinger, au contraire, attribue la grande valeur de la viscosité à l'allongement des particules et ne fait aucunement appel à la solvation.

Nous allons voir que, combinées aux résultats qui précèdent, les mesures de viscosité effectuées dans les conditions nouvelles permettent de choisir entre les deux hypothèses opposées ou, plus exactement, d'éliminer la première. Les mesures, sans donner la valeur exacte du gonflement de la micelle, montrent qu'il ne peut être que petit et que, bien qu'il contribue à augmenter la viscosité, la valeur élevée de cette viscosité a d'autres causes, qui peuvent être celles qu'a invoquées Staudinger.

§ 1. — VISCOSITÉ DES SOLUTIONS CELLULOSIQUES ET DU POLYSTYROLÈNE

Les solutions cellulosiques et celles du polystyrôlène sont, à la même concentration du corps dissous, beaucoup plus visqueuses

que les solutions ordinaires. C'est la propriété caractéristique de toute une série de colloïdes organiques ; on verra de suite qu'elle est due probablement à la forme particulière de leurs molécules.

La viscosité d'une suspension de particules sphériques en fonction de leur volume est donnée par l'équation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$$

où η = viscosité de la solution, η_0 = viscosité du solvant, φ étant le volume total des particules contenues dans l'unité de volume de la solution.

Les conditions dans lesquelles cette formule est applicable sont les suivantes :

1) Les particules dissoutes sont sphériques. Cette condition est très souvent oubliée. Sa nécessité résulte en particulier des mesures de Mlle Sachs (15), montrant que pour une suspension de carborundum, le facteur numérique de la formule d'Einstein est égal à 19,2, au lieu de 2,5 pour les sphères.

2) Les particules sont éloignées les unes des autres, de telle sorte qu'elles ne se gênent pas mutuellement.

3) Le mouvement brownien des particules est négligé.

Aucune de ces conditions n'est réalisée pour des solutions celluloses ou celles du polystyrène, de telle sorte que l'application de la formule d'Einstein n'est pas justifiée. Néanmoins, toute une série d'auteurs ont essayé d'en déduire le volume occupé par les particules en solution : mesurant η et η_0 , ils en ont déduit la valeur de φ . Puisque la viscosité de la solution η est très grande par rapport à η_0 , le volume propre des particules ainsi calculé est beaucoup plus grand que celui de ce colloïde à l'état solide. Le

rapport des volumes en $\frac{\text{solution}}{\text{état solide}}$ peut atteindre, pour les corps à haut poids moléculaire, le chiffre de plusieurs centaines. Ainsi, pour une nitrocellulose que j'ai étudiée, ce rapport a atteint, dans une solution infiniment diluée, la valeur 190. Les auteurs, qui se sont servi de cette formule, ont essayé d'expliquer cette valeur très grande par une solvation anormale des micelles en solution. Le gonflement, dans le cas de la nitrocellulose que j'ai étudiée, devrait être égal à 190 fois le volume à l'état sec. Ceci oblige à admettre que les micelles, si leur longueur est demeurée constante, ont acquis un diamètre 14 fois plus grand. Quelle que soit la constitution que l'on admet pour les micelles, cette conception conduit à un résultat évidemment inacceptable. Si la micelle est un paquet de chaînes parallèles, il est impossible qu'après s'être écartées les unes des autres, elles restent solidaires ; nous sommes donc ramenés nécessairement au cas des chaînes isolées. Pour celles-ci, les

difficultés sont aussi très grandes : si l'épaisseur de la couche de solvation est telle que le diamètre de la particule soit multiplié par 14, cette couche doit être composée d'un grand nombre d'assises moléculaires (une quinzaine pour l'acétone, une trentaine pour l'alcool méthylique). Cette disposition est invraisemblable ; elle donne la meilleure preuve de ce qu'on ne peut pas se servir d'une formule quand les conditions pour lesquelles elle est établie ne sont pas remplies.

L'étude de la variation de la viscosité avec la concentration conduit à de nouvelles incertitudes. Si l'on applique la formule d'Einstein, on trouve que le coefficient k de la formule :

$$\eta = \eta_0 (1 + k \varphi)$$

augmente rapidement avec la concentration ; la solvation devrait donc augmenter aussi, ce qui est invraisemblable. Une formule de ce genre ne permet donc pas de suivre la viscosité en fonction de la concentration. Il existe plusieurs formules empiriques, donnant la relation entre ces deux grandeurs, notamment celle de Baker (16) et celle de Arrhenius (17).

$$\eta = \eta_0 (1 + ac)^k \text{ (Baker).}$$

$$\eta = \eta_0 10^{ko} \text{ (Arrhenius).}$$

Toutes ont un champ d'application bien limité, et même à l'intérieur de ce champ les auteurs ne sont pas d'accord à leur sujet. D'après Duclaux et Wollman (9), qui employaient la formule de Baker, pour un même échantillon de nitrocellulose les valeurs du coefficient k ne varient pas beaucoup avec le solvant. Au contraire, Mac Bain, Harvey et Smith (18) trouvent une variation considérable d'un solvant à l'autre.

Devant ces contradictions, j'ai repris l'étude des viscosités, en l'étendant aux concentrations très faibles, pour lesquelles on pouvait espérer arriver à des règles plus simples. On verra en effet plus loin que pour les solutions suffisamment diluées, l'influence du solvant devient très petite et la relation avec la concentration très simple.

MESURES. — Les mesures ont été faites au thermostat à $25,00^\circ \pm 0,02^\circ$ dans le viscosimètre d'Ostwald. J'ai employé trois instruments munis de capillaires de différents diamètres, de manière que la durée d'écoulement ne soit jamais inférieure à 90 secondes ; on sait que, dans ces conditions, on peut négliger les corrections dues à la force vive du liquide.

Les mesures ont été faites au plus tôt une semaine après la dissolution. Après ce temps, les solutions sont arrivées à un état suffisamment stable.

Je n'ai pas cherché à représenter les résultats par des formules, puisqu'il n'en existe aucune à laquelle on puisse faire confiance.

Une simple représentation graphique est préférable. Si on porte en abscisse les valeurs de la concentration, en ordonnée les valeurs du rapport

$$R = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c},$$

on obtient une courbe qui, dans le cas « idéal » (formule d'Einstein applicable), serait une droite horizontale d'ordonnée 2,5. Dans les

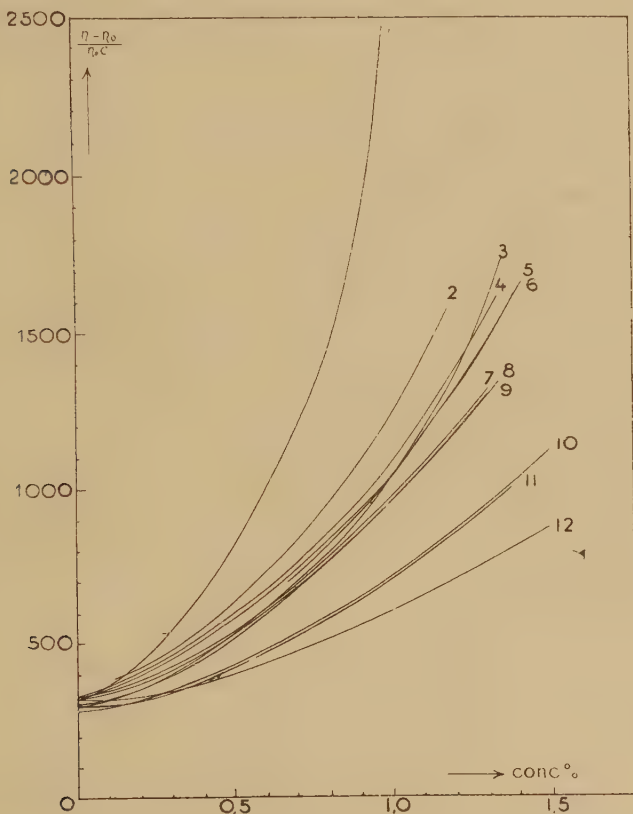


FIG. 9.

Variation avec la concentration du quotient $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$
pour les solutions de nitrocellulose.

Solvants : 1. Nitrobenzène. - 2. Acide acétique. - 3. Acétonitrile. - 4. Salicylate de méthyle + 20 % alc. abs. - 5. Acétate d'éthyle. - 6. Benzonitrile. - 7. Acétophénone + 3 % alc. obs. - 8. Benzoate d'éthyle + 11 % alc. abs. - 9. Formiate d'isobutyle. - 10. Acétone. - 11. Alcool méthylique. - 12. Cyclohexanone + 5,8 % alc. abs.

cas réellement observés, la forme de cette courbe montre immédiatement dans quelle proportion les propriétés réelles diffèrent des propriétés « idéales ».

RÉSULTATS. — Les figures 9, 10 et 11 représentent les résultats obtenus pour la di-nitrocellulose n° 4, fraction 2, pour la di-acétyl-

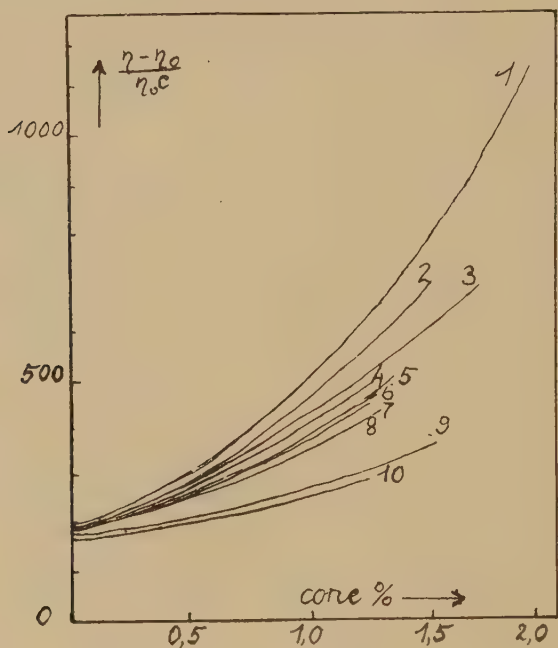


FIG. 10.

Variation avec la concentration du quotient $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$
pour les solutions d'acétylcellulose.

Solvants : 1. Nitrométhane. - 2. Cyclohexanone. - 3. Solution saturée de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. - 4. Acide acétique. - 5. Alcool diacétonique. - 6. Dioxane. 7. Formiate d'éthyle. - 8. Acétone. - 9. Pyridine. - 10. Tétrachloréthane + 13,35 % alc. abs.

cellulose n° 2, fraction 2, et pour les première et deuxième fraction du polystyrène.

Je désignerai par R_0 la valeur limite du rapport R pour la concentration 0. Cette valeur s'obtient graphiquement avec une approximation suffisante.

Les figures 9, 10 et 11 montrent immédiatement que R_0 est presque indépendant du solvant. Les variations de R_0 ne dépassent

pas $\pm 10 \%$, tandis que les différences entre les valeurs de R peuvent atteindre, à la concentration de 1 %, 100 % et plus. L'écart croît avec la concentration. Ce fait explique les résultats de Mac Bain. L'auteur a travaillé dans les régions des concentrations éle-

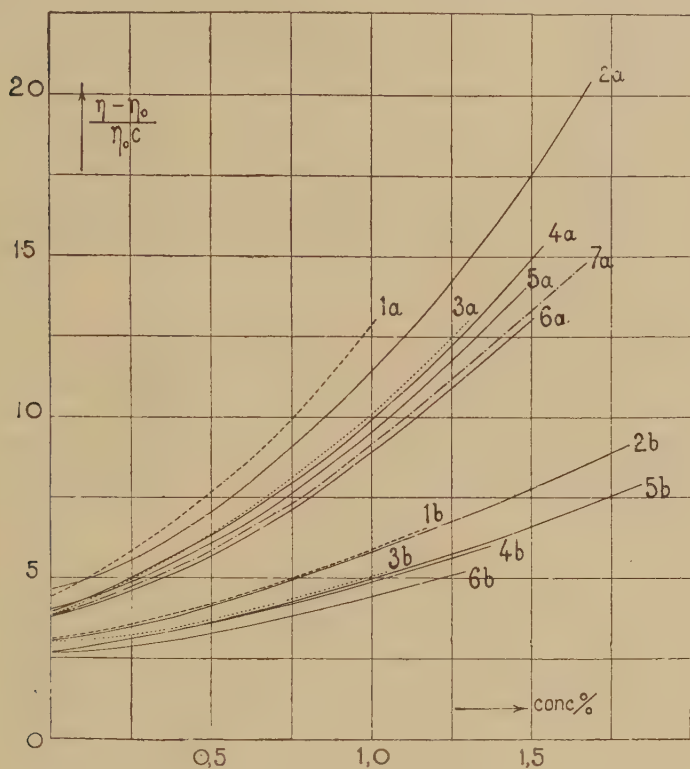


FIG. 11.

Variation avec la concentration du quotient $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$
pour les solutions de polystyrène.

Solvants : 1. Chloroforme. - 2. Benzène. - 3. Tétraline. - 4. Sulfure de carbone;
5. Tétrachlorure de carbone. - 6. Dioxane. - 7. Pyridine.
a, fraction 1 du polystyrène; b, fraction 2.

Par suite d'une erreur, les chiffres des ordonnées ont été divisés par 100.

vées et il a, par conséquent, obtenu les valeurs de R différentes. D'autre part, les conclusions de Duclaux et Wollman (loc. cit.) sont exactes si on place dans la région des concentrations faibles. Les contradictions sur ce sujet sont ainsi entièrement levées.

La généralité de la loi ne semble pas douteuse, car les solvants ont été choisis aussi différents que possible ; ils possèdent les fonctions alcool, acide, nitrile, ester, nitro et leurs combinaisons (pour la nitro- et acétylcellulose) ; les fonctions sulfurées, azotées, oxygénées, les anneaux benzéniques non saturés et saturés (pour le polystyrène). Les uns sont aromatiques, les autres aliphatiques, et leurs poids moléculaire varie de 32 à 150.

On peut donc écrire, pour des concentrations *très faibles* :

$$\eta = \eta_0 (1 + R_0 c)$$

en considérant R_0 comme presque indépendant du solvant. *Le nombre R_0 est une véritable constante spécifique*, ne dépendant que du corps étudié.

CONSÉQUENCES THÉORIQUES. — La formule d'Einstein n'étant pas applicable aux solutions de viscosité anormale, plusieurs tentatives ont été faites (19) pour donner la théorie mathématique de cette viscosité. Ces théories n'ont pas pu, malheureusement, résoudre la question. Un point seulement est certain : si les particules en solution ou en suspension dans un liquide se gonflent, la viscosité doit augmenter.

Si le gonflement se fait homothétiquement, l'augmentation de viscosité est proportionnelle à l'augmentation du volume. Le fait que la constante R_0 est, pour un colloïde donné, presque indépendante du solvant, montre donc que les particules en suspension ont presque le même volume dans tous les solvants. Ceci indique que la solvation, sens dans lequel on entend généralement ce mot pour des corps de haut poids moléculaire, *n'existe pas*. En effet, s'il se produisait une solvation de ce genre, la constance de R_0 signifierait que la quantité de liquide absorbé est toujours la même. Or, les liquides que j'ai étudiés ont à la fois des fonctions chimiques différentes et des molécules de dimensions différentes, puisque l'une ne contient que 6 atomes (alcool méthylique), tandis qu'une autre contient 21 atomes (benzoate d'éthyle). Il est déraisonnable de supposer que tous ces solvants seront absorbés en volumes exactement égaux. On sait d'ailleurs que lorsqu'un gel colloïdal se gonfle au contact d'un liquide, le degré de gonflement dépend essentiellement, et dans de grandes proportions, de la nature du liquide. C'est ce qui résulte par exemple des mesures de Flusin sur le caoutchouc (20) et de E. Knoevenagel sur les esters cellulosiques (21).

Le raisonnement précédent est une déduction indirecte sur la grandeur de la solvation. Elle est en accord parfait avec les mesures directes de la solvation, qui sont décrites au § 2.

VOLUME D'ENCOMBREMENT. — Pour rendre compte de la variation très rapide de la viscosité avec la concentration, Staudinger a invoqué le volume d'encombrement des particules. Si les particules sont filiformes, chacune d'elles pouvant prendre une orientation quelconque, deux particules peuvent venir en contact même si leurs centres sont relativement éloignés. Elles se gênent alors mutuellement et retardent le glissement du solvant, de telle sorte

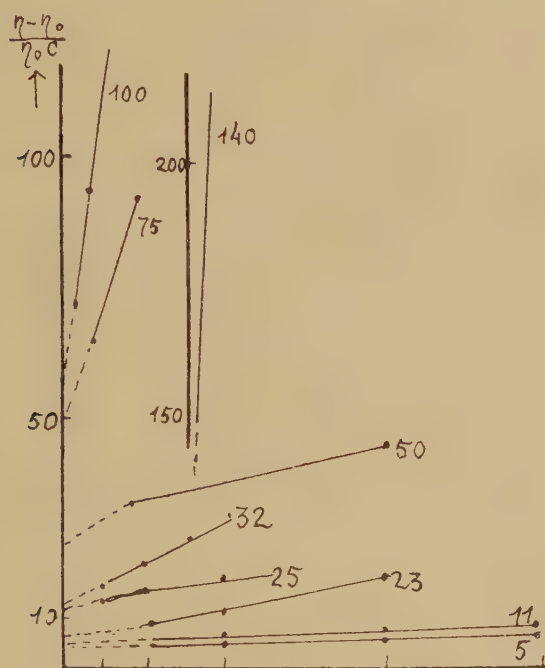


FIG. 12.

Viscosité spécifique des suspensions des particules filiformes.

Les chiffres indiquent le rapport de la longueur à la largeur des particules.

que la viscosité de la solution augmente, et d'autant plus que les contacts sont plus fréquents, c'est-à-dire que les particules sont plus allongées.

Les expériences récentes de Eirich, Bunzl et Margaretha (23) sur les modèles artificiels ont donné une base très solide à cette conception. En employant des fibres de soie coupées au microtome, toutes de la même longueur, les auteurs ont constaté que la visco-

sité d'une suspension contenant ces fibres croît avec l'augmentation du rapport de leur longueur à leur épaisseur. La figure 12 reproduit leurs résultats. La viscosité d'une suspension contenant ces fibres, ayant une longueur 140 fois plus grande que leur largeur, est de même ordre de grandeur que la viscosité d'une solution cellulosique à même teneur de matière dissoute.

D'après ces expériences, il est très possible que certains colloïdes naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc, etc., aient une structure moléculaire filiforme. Il y a, en effet, un rapport expérimental évident entre la viscosité et le poids moléculaire. Mais il n'est pas certain que l'allongement des particules soit la seule cause de la grande viscosité.

En effet, pour les colloïdes synthétiques, tels que le polystyrolène, il semble que la structure filiforme n'est pas toujours observée. Au cours d'un très grand nombre de polymérisations, il peut se produire une ramification. Si la molécule était toujours filiforme, la viscosité dépendrait uniquement du poids moléculaire. Mes expériences donnent un résultat contraire. J'ai fractionné par précipitation un polystyrolène de poids moléculaire très élevé. Le poids moléculaire de deux fractions, déterminé par la méthode osmotique, *est le même* (environ 720.000). *Cependant, les viscosités sont très différentes* (fig. 11), non seulement par leur valeur absolue pour la concentration nulle, mais aussi par leur accroissement avec la concentration. Cet accroissement est beaucoup plus rapide pour le polystyrolène le plus visqueux. Ce rapport des viscosités pour la concentration limite de 0 % est 1 à 1,67 et pour la concentration de 1 % il est 1 à 2,17.

L'évaluation du poids moléculaire du polystyrolène à partir des données de viscosité, comme l'a fait au début Staudinger, n'est donc pas justifiée. Cet auteur est parvenu d'ailleurs, dans son dernier travail (24), à la même conclusion que moi ; il a observé le fait général de l'abaissement simultané du poids moléculaire et de la viscosité dans les fractions successives d'un même échantillon, mais, en plus, il a vu que les fractions de même viscosité peuvent différer par le poids moléculaire, ce qui est, sous une autre forme, un résultat identique au mien.

Devant ce fait, contraire à la conception de Staudinger, Signer (25) a essayé de résoudre le problème en étudiant les solutions de polystyrolène par leur biréfringence de mouvement. On sait que les particules allongées provoquent une anisotropie de la solution en mouvement. Celle-ci, mesurée par la biréfringence, est d'autant plus grande que la forme des particules en solution est plus allongée. Signer a trouvé pour les polystyrolènes de même poids moléculaire, mais de viscosité différente, une biréfringence de mouvement croissante avec la viscosité. Il en conclut que les différents échantillons de polystyrolène ont des formes moléculaires différentes, plus ou moins ramifiées.

L'évaluation du poids moléculaire à partir des données de viscosité n'est donc justifiée que si on est d'avance renseigné sur la forme exacte de la molécule. Il est possible que les colloïdes naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc, etc., soient constitués seulement par des molécules filiformes, non ramifiées. Mais on n'a aucune preuve, jusqu'à présent, de cette forme unique.

La conclusion de cette étude est que la viscosité extraordinairement grande de certains colloïdes peut actuellement être expliquée par la forme allongée de leurs molécules. En tout cas, une grande solvation des micelles est fort improbable, puisque l'expérience montre qu'elle devrait être indépendante du solvant. Dans le paragraphe suivant, je montre qu'effectivement la solvation est très petite.

§ 2. — GONFLEMENT DES MICELLES EN SOLUTION

Pour déterminer directement le volume apparent des particules colloïdales en solution (volume réel + couche de solvation), j'ai appliqué à ces colloïdes une méthode nouvelle, fondée sur les calculs de Maxwell et de Lord Rayleigh, relatifs à la conductibilité des milieux hétérogènes.

J'ai montré dans le chapitre III que les solutions acétoniques de composés cellulosiques ont une conductivité électrique. Mais la conductivité propre de la particule colloïdale est très petite. Nous pouvons maintenant tirer parti de cette petitesse pour déterminer par une voie directe le volume de la particule colloïdale en solution.

Comme je l'ai expliqué à la page 22, lorsqu'on suit, au cours de la dialyse, la conductivité κ_1 de la solution cellulosique et celle κ_0 du solvant au contact, la différence $\kappa_1 - \kappa_0$ des deux chiffres, que nous pouvons appeler provisoirement la *conductivité apparente* du colloïde, va en augmentant et tend vers une limite lorsque, la dialyse étant achevée, la conductivité du solvant au contact de la solution est devenue pratiquement égale à celle du solvant pur.

Ceci faisait penser qu'inversement, en partant de la solution dialysée et en ajoutant progressivement des sels solubles dans l'acétone, la différence des conductivités intérieure (solution) et extérieure (solvant en équilibre osmotique) irait en diminuant. L'expérience a montré que, après être devenue nulle, la différence $\kappa_1 - \kappa_0$ des conductivités changeait de signe, de telle sorte que la conductivité apparente propre du composé cellulosique (nitrate ou acétate) devenait *négative*, pour croître ensuite en valeur absolue et apparemment sans limites.

A titre d'exemple, le tableau II donne les conductivités de la solution acétonique de di-nitrocellulose, additionnée progressivement de perchlorate de baryum.

TABLEAU II

$\kappa_e 10^{-6}$	$\kappa_i 10^{-6}$	$c \%$	$\frac{\kappa_i - \kappa_e}{c} 10^{-6}$
0,234	3,511	0,91	+ 3,60
4,06	5,87	0,92	+ 1,81
8,75	8,74	0,80	0,0
16,1	15,6	0,72	— 0,7
60,5	58,4	0,81	— 2,6
89,8	87,9	0,67	— 4,3
186,0	153,0	4,00	— 8,3
630,0	608,0	0,80	— 27,5

Pour expliquer ces faits, nous commencerons par admettre que la conductivité réelle de la partie colloïdale est nulle, c'est-à-dire que l'ensemble de la molécule cellulosique et de la couche double se comporte comme un non-conducteur parfait, ne subissant aucune dissociation électrolytique et ne pouvant pas donner naissance à une conductivité électrocinétique. Dans ce cas, les résultats expérimentaux s'interprètent très simplement par l'hétérogénéité de la solution. Celle-ci se compose de particules isolantes, en suspension dans un liquide de conductivité κ_e . Cette conductivité κ_e est également celle du liquide extérieur, séparé de la solution par une membrane semi-perméable, car la molécule cellulosique n'étant presque pas ionisée, aucun effet analogue à l'effet Donnan ne peut se produire de manière appréciable.

La théorie de la conductivité d'un milieu complexe ainsi constitué a été faite par Maxwell (26) dans le cas des particules sphériques et par Lord Rayleigh (27) pour les particules sphériques et cylindriques, réparties dans le liquide d'une manière régulière aux nœuds d'un réseau parallélipédique orthogonal.

Si l'on désigne par κ_i la conductivité d'un milieu complexe, par κ_e celle du solvant et par p la fraction du volume complexe occupé par les particules isolantes, les résultats sont :

Sphères :

$$\kappa_i = \kappa_e \frac{2 - 2p}{2 + p} \quad \text{ou} \quad \kappa_i = \kappa_e (1 - 1,5p + \dots) \quad (1)$$

Cylindres :

$$\kappa_i = \kappa_e \left\{ 1 - \frac{2p}{1 + p - 0,306p^2} \right\} \quad \text{ou} \quad \kappa_i = \kappa_e (1 - 2p + \dots).$$

Dans le cas des cylindres, le courant est supposé normal aux génératrices. S'il est parallèle, on a évidemment

$$\kappa_i = \kappa_e (1 - p).$$

Le cas où le courant a une direction quelconque par rapport aux axes du réseau n'a pas été traité mathématiquement jusqu'à présent. Mais au degré de précision dont nous avons besoin ici, nous pouvons admettre que le résultat est une moyenne entre les deux cas traités, ce qui nous donnera

$$\kappa_1 = \kappa_0 (1 - 1,7p) \quad (2)$$

expression très voisine de celle qui convient aux sphères.

On peut donc admettre que cette expression s'applique, à titre de première approximation, à des particules de forme quelconque ne s'écartant pas beaucoup de celle d'un ellipsoïde.

La formule (2) donne le moyen de calculer p si l'on détermine à la fois κ_1 et κ_0 .

VÉRIFICATION. — Le calcul de Lord Rayleigh admet que la répartition des particules est régulière, et bien que cette condition ne soit probablement pas nécessaire, la formule doit être vérifiée avant l'emploi.

Je l'ai vérifiée sur des suspensions à grains sphériques de gomme gutte et de nitrocellulose. Les résultats sont les suivants, en admettant le coefficient de la formule (1) égal à 1,5 :

TABLEAU III

$\kappa_1 10^{-4}$	$\kappa_0 10^{-4}$	p calc.	p exp.
3,91	4,04	2,16	1,97
3,20	3,33	2,64	2,70
2,79	2,88	2,11	2,08
11,60	12,00	2,22	2,22
6,57	6,75	1,80	2,16

La concordance est en général suffisante. Les mesures sont difficiles, car si on ajoute peu d'électrolyte à la suspension, on est gêné par sa conductivité propre, et si on ajoute trop, elle coagule.

APPLICATION AUX ESTERS CELLULOSIQUES

Les solutions acétoniques d'esters cellulosiques, purifiées au préalable par dialyse, sont placées dans un manchon de collodion dénitré, additionnées de divers sels $[KI, NH_4SCN, Ba(ClO_4)_2]$ et laissées au contact du solvant pur jusqu'à ce que l'équilibre de diffusion soit établi, ce qui demande en générale trois ou quatre jours. A ce moment, on mesure la conductivité de deux liquides, intérieur et extérieur, par la méthode antérieurement décrite (p. 22).

Pour calculer le volume de solvation, nous avons d'abord fait l'hypothèse que la conductivité propre de la particule colloïdale

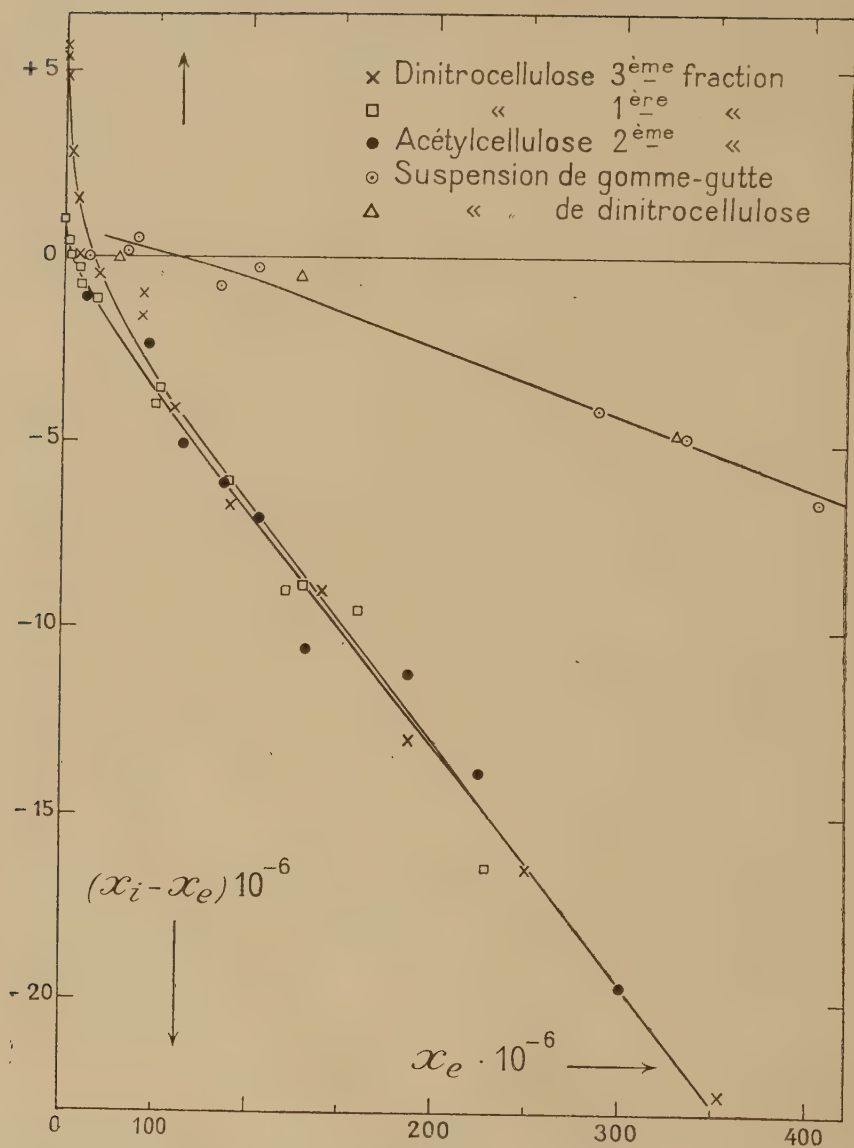


FIG. 13.

Conductibilité propre apparente des solutions acétoniques de nitro- et acétylcelluloses et de suspensions aqueuses de gomme gutte et de dinitrocellulose.

Tous les chiffres se rapportent à une concentration de 1 % en volume à l'état sec.

La figure ne donne que la partie des courbes voisine de l'origine.

Lire dans la figure x_i et x_e au lieu de x_i et x_e .

était nulle. Or, nous avons vu dans le chapitre III que, tout en étant très faible, la conductivité micellaire n'est jamais nulle. Il reste à montrer que les résultats sont indépendants de cette conductivité, si au moins ils sont calculés de manière convenable.

Pour nous en rendre compte, nous n'avons qu'à décomposer en ses constituants la conductivité du liquide intérieur (solution cellulosique). Un premier terme sera égal à la conductivité κ_e du liquide extérieur (solvant), diminué dans le rapport de Maxwell.

Un autre terme sera κ_m , correspondant à la quantité d'électricité transportée par des éléments de la micelle (ions ou charges donnant une conductivité électrocinétique). Nous pouvons donc écrire :

$$\kappa_i = \kappa_e (1 - 1,7p) + \kappa_m,$$

d'où nous tirerons pour la valeur de p :

$$p = \frac{1}{1,7} \frac{(\kappa_i - \kappa_e) - \kappa_m}{\kappa_e} = \frac{1}{1,7} \frac{\Delta - \kappa_m}{\kappa_e}.$$

On voit que cette valeur sera pratiquement indépendante de κ_m du moment que κ_m sera très petit vis-à-vis de Δ . On voit de plus que si on néglige κ_m , Δ devra être proportionnelle à κ_e . Or, si nous portons sur le diagramme (fig. 13) Δ en fonction de κ_e (pour l'unité de volume à l'état sec de la matière dissoute), nous constatons que tous les points correspondant à des valeurs assez élevées de κ_e se disposent bien sur une droite, mais que les autres s'en écartent au voisinage de l'origine, pour l'échantillon ayant une grande conductivité propre. L'interprétation est évidente : au voisinage de l'origine, la conductivité propre κ_m de ce colloïde n'est pas négligeable et la valeur de p , donnée par la relation de Lord Rayleigh, n'est par suite pas correcte.

L'aspect des courbes de la figure 13 suggère que la conductivité propre κ_m diminue très vite à mesure que la concentration saline augmente. On pouvait s'attendre à ce résultat, soit que l'on considère la particule comme ionisée (l'ionisation devant rétrograder dans une solution saline), soit que l'on la considère comme portant une couche double (dont le potentiel électrocinétique doit diminuer). A partir du moment où κ_m est devenu négligeable, la courbe qui donne Δ en fonction de κ_e doit se réduire à une droite passant par l'origine, ce que nous constatons en effet ; et la valeur de p sera simplement le coefficient angulaire de cette droite.

Si nous supposons, au contraire, que κ_m reste constant, la courbe est encore une droite, ne passant pas par l'origine, mais le coefficient angulaire de cette droite donne encore la valeur correcte de p .

Il résulte de là que, quelle que soit la marche de κ_m lorsque la concentration saline augmente, nous pouvons admettre l'égalité de p et du coefficient angulaire des courbes de la figure 13. C'est ainsi qu'ont été calculés les nombres du tableau IV.

Ce mode de calcul ne donnerait de résultats inexacts que si la conductivité κ_m augmentait à mesure que la concentration saline augmente. Le fait, bien constaté expérimentalement, que Δ augmente par dialyse montre qu'il ne peut en pas être ainsi.

RÉSULTATS. — Les résultats sont donnés au tableau IV.

TABLEAU IV

Valeur de gonflement des molécules d'esters cellulosiques en solution acétonique

	Poids moléc.	Volume % en solution	Volume % à l'état solide
Di-nitrocellulose n° 4, 3 ^e fract.	45.000	3,0 $\pm$ 0,2	0,64
» n° 5, 1 ^{re} fract.	250.000	2,9 $\pm$ 0,2	0,64
Di-acétylcellulose, 2 fract.	66.500	3,3 $\pm$ 0,25	0,81

D'après ces nombres, on voit que les particules en solution occupent un volume égal à 4-4,5 fois leur volume à l'état sec.

Si les molécules sont de forme très allongée, cela veut dire que la couche de solvant immobilisée a à peu près l'épaisseur d'une couche monomoléculaire. Il n'y a donc pas de gonflement dans le sens qu'on donne d'ordinaire à ce mot : il y a seulement une couche de solvant, dans laquelle l'électrolyte n'entre pas, ou dans laquelle il ne participe pas à la conductivité électrolytique.

Ce résultat est entièrement d'accord avec celui qu'avait donné la mesure de la viscosité dans divers solvants. En montrant qu'en solution très étendue, la viscosité spécifique devenait indépendante du solvant, j'étais conduite à penser que la couche de la solvation ne pouvait avoir qu'une épaisseur excessivement faible. Mais la méthode actuelle (conductivité) est plus directe et plus simple que la méthode reposant sur les viscosités.

On remarquera sur la figure 13 que les points relatifs à l'acétate de cellulose se placent sur la même courbe que les points relatifs au nitrate ; la solvation est pratiquement la même. Deux échantillons de la nitrocellulose, différents par leur poids moléculaire, ont aussi donné les mêmes nombres, ce qui est bien d'accord avec l'hypothèse d'une couche adhérente monomoléculaire formée sur une molécule filiforme dont la longueur seule varie.

§.3. — DISPERSION ROTATOIRE DES ESTERS CELLULOSIQUES

J'ai démontré dans les paragraphes précédents que la molécule du colloïde en solution est entourée par une couche du solvant adhérente. Cette union entre le solvant et la molécule peut être de deux espèces : soit une association provoquée par les forces rési-

duelles de cohésion (dites aussi forces de van der Waals), soit une formation d'un complexe chimique, accompagnée d'une modification notable de la forme de la molécule dissoute. Il est fort difficile de distinguer entre les deux modes de liaison, sauf dans le cas où le complexe peut être isolé. En général, le produit d'association du corps dissous et du solvant est trop instable pour qu'on puisse l'isoler et ne donne aucune indication sur la nature des forces qui le forment ; car nous connaissons beaucoup de complexes chimiques, obtenus à l'état cristallisé, qui ne sont stables en solution que dans les limites étroites (par exemple les molybdotartrates). Dans le cas particulier de la cellulose, on sait qu'il existe de véritables hydrates : $C_6H_{10}O_5 \cdot 1/2 H_2O$ et $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$; de même, il semble exister des complexes de nitrocellulose et de camphre ou d'urée (22). Mais pour beaucoup d'autres solvants les résultats ne sont pas aussi nets.

Il est relativement plus facile de distinguer entre les deux modes de liaison, si la molécule choisie est optiquement active. Le pouvoir rotatoire d'un composé actif change avec le solvant. Il change aussi si l'on fait subir à ce composé des modifications chimiques, même si ces modifications ne sont pas très profondes (estérification, substitutions, etc.). Les deux espèces de changement ne sont pas, en général, de même caractère, ce qui permet quelquefois de distinguer entre les deux genres d'influence.

Le pouvoir rotatoire résulte de la différence des actions qu'exerce la molécule active sur les deux rayons polarisés circulairement en sens inverse. Cette différence se manifeste en particulier par l'absorption : le pouvoir rotatoire est ainsi sous la dépendance des bandes d'absorption (généralement ultra-violettes) et de la bande de dichroïsme circulaire. Toute modification de l'une ou de l'autre de ces bandes se traduit par une variation de la dispersion rotatoire. Parmi les modifications à envisager viennent en premier lieu un glissement dans l'échelle des longueurs d'ondes et un changement dans la valeur absolue du coefficient d'absorption.

D'habitude, les changements chimiques provoquent une modification assez profonde de la molécule et sont accompagnés par un glissement de la bande active. Dans ce cas, les constructions géométriques, dans le genre du diagramme de Darmois, ne sont pas réalisables. Par suite, si on étudie les dispersions rotatoires d'un corps dans les différents solvants, et si on réussit à construire un diagramme de Darmois, on peut dire que les changements provoqués par les solvants ne sont pas profonds. L'analyse correcte ne peut être faite qu'en comparant l'ensemble des courbes de dichroïsme et de rotation. Mais pour les composés cellulosiques, la bande d'absorption est très loin dans l'ultra-violet et pratiquement invisible. Une difficulté supplémentaire résulte de la nature colloïdale des solutions : elles sont troubles et dépolarisent la lumière, ce qui rend les mesures difficiles et diminue beaucoup la précision.

L'analyse du mode d'action du solvant repose par conséquent seulement sur la mesure de la dispersion rotatoire dans le spectre visible. La concurrence ou la non-concurrence des droites du diagramme de Darmois permet, avec une certitude plus ou moins grande, de distinguer entre les deux modes de liaison. Les conclusions seront d'autant plus nettes que l'on aura étudié le corps dans un plus grand nombre de solvants, en variant autant que possible leur nature chimique et leur moment dipolaire.

Cette méthode est évidemment grossière, étant donné la complexité du phénomène. En plus, on ne peut pas attribuer aux conclusions une sûreté absolue, mais seulement une probabilité très grande. J'ai dû m'en contenter, faute de pouvoir faire mieux.

TABLEAU V

Dispersion rotatoire des dérivés cellulosiques

Valeurs de $[\alpha]$ pour les longueurs d'onde :

Nitrocellulose

	$\lambda =$	0,652 μ	0,578 μ	0,510 μ	0,470 μ
Nitrobenzène		35,5°	45,2°	59,3°	71,8°
Benzoate d'éthyle + 11,3 % alc. abs.		33,9°	42,7°	55,1°	67,6°
Benzonitrile + 4,7 % alc. abs.		33,1°	40,9°	53,2°	65,5°
Acétophénone + 3 % alc. abs.		30,0°	37,5°	48,8°	59,7°
Acide acétique		28,8°	37,1°	47,9°	57,5°
Acétonitrile		22,2°	28,6°	36,2°	43,8°
Acétate d'éthyle		20,1°	25,6°	32,7°	39,1°
Acétone		18,5°	22,8°	28,8°	34,2°
Alcool méthylique		17,8°	22,8°	29,1°	34,1°
Cyclohexanone + 5,8 % alc. abs.		17,8°	22,6°	28,6°	33,6°
Salicyl. de méthyle + 20 % alc. méthyl.		15,7°	18,4°	23,3°	28,2°
Pyridine		9,9°	11,7°	13,9°	15,0°

Les pouvoirs rotatoires dans le tableau sont dexhogyres.

Acétylcellulose

	$\lambda =$	0,650 μ	0,470 μ
Acétonitrile		+ 11,5°	+ 22,1°
Acide acétique		+ 8,0°	+ 13,2°
Nitrométhane		+ 5,0°	+ 7,9°
Diacétate de glycérine		+ 5,1°	+ 7,6°
Acétone		+ 4,4°	+ 7,7°
Formiate d'éthyle + 10 % alc. abs. ..		+ 2,9°	+ 4,1°
Cyclohexanone		+ 0,2°	— 1,6°
Acétylacétone + 10 % alc. abs.		— 5,7°	— 15,4°
Tétrachloréthane + 15 % alc. abs. ...		— 6,7°	— 17,2°
Dioxane		— 7,6°	— 19,0°
Aldéhyde salicylique + 3,5 % alc. abs.		— 10,5°	— 26,8°
Pyrrol		— 15,7°	— 36,6°
Pyridine		— 21,2°	— 48,7°

TABLEAU VI

Dispersion rotatoire de produits de dégradation de l'acétate de cellulose

Valeurs de $[\alpha]$ pour les longueurs d'onde :

	$\lambda =$	0,652 μ	0,578 μ	0,512 μ	0,470 μ	$\frac{[\alpha]_{470}}{[\alpha]_{582}}$
<i>Octaacétylcellobiose</i>						
Acétonitrile	50,0°	61,5°	80,9°	98,5°	1,97	
Acétate d'éthyle	42,0°	52,7°	69,0°	81,0°	1,94	
Acide acétique	40,6°	52,2°	66,3°	79,4°	1,95	
Acétone	39,0°	51,0°	65,0°	77,4°	1,98	
Chloroforme	32,2°	43,0°	54,0°	64,4°	2,00	
Pyridine	28,5°	37,2°	48,4°	57,0°	2,00	
α <i>Pentaacétyl-d-glucose</i>						
Acétate d'éthyle	100,8°	126,3°	163,1°	196,5°	1,95	
Acétonitrile	95,2°	120,7°	155,2°	188,5°	1,98	
Acétone	91,2°	114,7°	148,5°	178,5°	1,96	
Acide acétique	90,3°	115,6°	145,6°	176,6°	1,96	
Chloroforme	82,3°	104,6°	133,3°	159,8°	1,94	
Pyridine	80,0°	100,0°	129,1°	157,0°	1,96	
β <i>Pentaacétyl-d-glucose</i>						
Acétonitrile	7,1°	8,3°	10,8°	14,0°	1,98	
Chloroforme	4,7°	»	»	9,7°	2,06	
Acide acétique	3,6°	4,5°	6,3°	7,9°	2,19	
Acétone	3,5°	5,3°	6,7°	7,3°	2,08	
Pyridine	3,4°	4,4°	5,7°	7,3°	2,15	
Acétate d'éthyle	2,4°	3,1°	4,2°	4,9°	2,04	

Les pouvoirs rotatoires dans le tableau sont dextrogynes.

MESURES. — J'ai étudié l'acétylcellulose, la nitrocellulose et les produits de dégradation de la cellulose, tels que l'octaacétylcellobiose, le α pentaacétyl-d-glucose et le β pentaacétyl-d-glucose. Tous les solvants ont été purifiés par plusieurs distillations fractionnées. Les solutions des esters cellulosiques, purifiées par précipitations fractionnées, ont été centrifugées. Elles étaient toujours un peu jaunes sous une épaisseur de liquide assez grande (20 à 40 cm.), de telle sorte que l'emploi des raies bleues de l'arc au mercure n'a pas été possible. J'ai pris comme source de lumière une lampe à ruban de tungstène dont les rayons étaient dispersés par le monochromateur de Bruhat et j'ai fait les mesures de dispersion du rouge (0,652 μ) jusqu'au vert-bleu (0,470 μ). Dans l'ensemble, les mesures sont rendues pénibles par le manque de lumière, par la diffusion et la dépolarisation d'une partie de cette lumière. Je n'ai pu employer que des solutions étendues et les

résultats n'ont pas toute la précision qu'on peut atteindre avec les solutions ordinaires ; les erreurs moyennes de lecture atteignent $0,02^\circ$.

RÉSULTATS. — Les tableaux V et VI donnent le pouvoir rotatoire des corps étudiés à 19° dans des solvants organiques de fonctions chimiques aussi variées que possible.

Il est évident, d'après ces mesures, que le pouvoir rotatoire de l'acétylcellulose peut prendre une valeur quelconque, positive ou négative, entre les limites étendues. Pour la nitrocellulose, il reste toujours positif (dans les solvants employés).

Les deux tableaux ne mettent pas en évidence une relation entre le pouvoir rotatoire et les propriétés du solvant. Si on le range par ordre de pouvoir rotatoire décroissant, l'ordre n'est pas le même pour l'acétate et pour le nitrate de cellulose.

Acétate : acétonitrile, acide acétique, acétone, pyridine.

Nitrate : Acide acétique, acétonitrile, acétone, pyridine.

Il y a cependant un parallélisme approché entre les deux séries. La pyridine est dans les deux cas à une extrémité, et le sens de son action est le même : la rotation est ramenée de droite à gauche, c'est-à-dire que la déformation de la molécule active est de même sens, et sans doute de même nature. Pour les produits de dégradation de l'acétylcellulose, l'ordre des solvants est le même que pour l'acétate de cellulose, ce qui renforce encore cette conclusion.

Pour mieux comprendre l'influence du solvant sur un corps, il faut étudier plutôt les dispersions rotatoires, en traçant le diagramme de Darmois. Ce diagramme s'obtient, comme on sait, en portant sur deux ordonnées, correspondant chacune à une longueur d'onde (ici $0,470\ \mu$ et $0,652\ \mu$), des longueurs proportionnelles aux pouvoirs rotatoires de toutes les solutions pour ces deux longueurs d'onde et en joignant deux à deux par une ligne droite les points relatifs à une même solution.

Les deux diagrammes (*fig. 14 et 15*), relatifs au nitrate et à l'acétate de cellulose, donnent des droites concurrentes aux erreurs d'expériences près. Les produits de dégradation de la cellulose donnent aussi sur le diagramme des droites concurrentes.

Interprétation des résultats. — La concurrence des droites indique qu'il n'y a pas de changements notables dans la structure même de la molécule active. En effet, chaque combinaison chimique a son pouvoir rotatoire et sa dispersion propres, et celle-ci dépend de deux éléments de la combinaison. Il pourrait bien arriver, pour les solvants de nature chimique et de propriétés optiques voisines, que les droites soient concurrentes, mais il est invraisemblable qu'elles le soient toutes pour treize solvants différents.

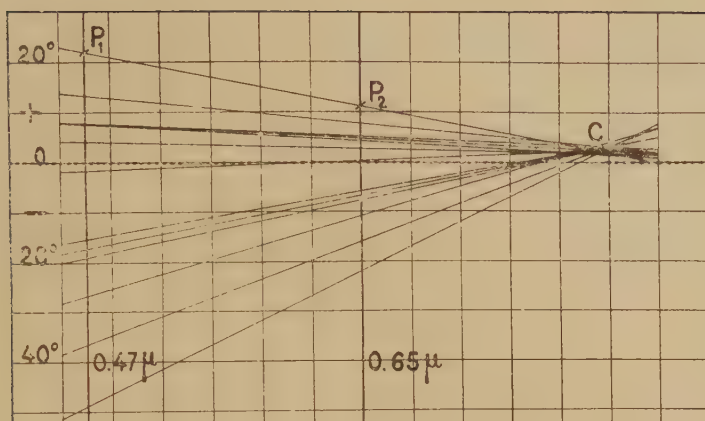


FIG. 14.

*Diagramme de Darrois
pour l'acétate de cellulose dissous dans divers solvants.*

(Voir les tableaux V et VI.)

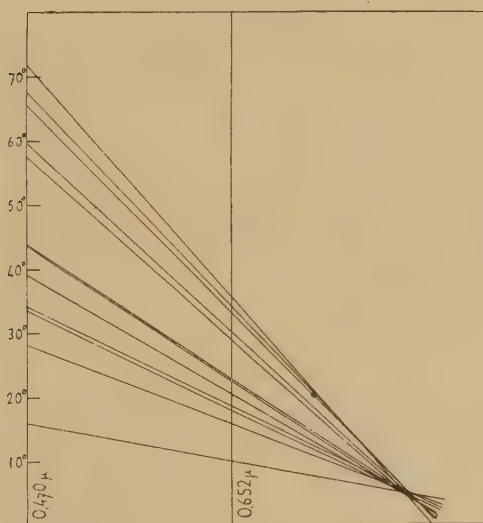


FIG. 15.

*Diagramme de Darrois
pour la nitrocellulose dissoute dans divers solvants.*

(Voir les tableaux V et VI.)

Ces résultats sont donc en accord avec la théorie de W. Kuhn (28), d'après laquelle l'emplacement de la bande active reste invariable, et c'est seulement son facteur d'anisotropie qui change quand on change le solvant.

De plus, les résultats montrent que le phénomène de dissolution est le même pour un corps colloïdal et pour les produits cristallisés de même nature chimique. A ce point de vue, comme à beaucoup d'autres, le colloïde se présente comme un cas particulier de la molécule ordinaire, et il n'y a pas de chimie colloïdale différente, par son principe, de l'autre chimie.

§ 4. — COMPOSITION DE LA COUCHE ABSORBÉE DU SOLVANT EN CAS DU SYSTÈME CONTENANT TROIS COMPOSANTS

Une solution colloïdale contenant un seul corps dissous est un système de deux composants. Dans un tel système, la couche adhérente au corps dissous est formée uniquement par les molécules du solvant. Lorsqu'on est en présence de deux corps dissous, dont un est un colloïde et l'autre un sel ordinaire, la couche de solvation du colloïde peut être constituée soit par le solvant seul, soit par le solvant contenant le second corps en solution. Dans le premier cas, il y a une adsorption préférentielle du solvant (absorption négative du sel dissous) ; dans le second cas, il y a absorption nulle ou positive du sel dissous.

S'il y a absorption préférentielle du solvant, il est particulièrement important de définir la concentration du deuxième corps dissous (cristalloïde ordinaire), car on peut la définir de deux manières :

- a) Concentration rapportée au volume total de la solution ;
- b) Concentration rapportée au volume du liquide intermicellaire (partie non liée à la micelle).

Ces deux concentrations peuvent différer notablement l'une de l'autre.

Exemple :

Dans une solution acétonique contenant 3 % en poids de nitrocellulose et 2 % de KI, le volume de la nitrocellulose gonflée est $4,5 \cdot 3 = 13,5$ % du volume total. S'il y a adsorption préférentielle, le liquide intermicellaire libre contient par conséquent

$$\frac{2 \cdot 100}{100 - 13,5} = 2,29 \text{ \% de sel (au lieu de } 2,00 \text{ \%, rapporté au volume total.)}$$

Dans l'étude du phénomène osmotique, il faut tenir compte de cette différence. Soit M un manchon de collodion dénitré (*fig.* 1, page 13) rempli de la solution étudiée, contenant par exemple de

l'acétate de cellulose et de l'iodure de potassium dans l'acétone. Nous plongeons ce manchon dans l'acétone pure et nous attendons que l'équilibre de diffusion et l'équilibre osmotique soient établis. Quelles seront les conditions d'équilibre, en ce qui concerne la répartition de l'iodure de potassium ? Nous admettons que, par suite de l'ionisation très faible de l'acétate de cellulose, tout effet analogue à l'effet Donnan peut être négligé. Nous admettons aussi qu'il n'y a pas d'absorption préférentielle de KI par l'acétate de cellulose.

Soit C_i la concentration de KI à l'intérieur du manchon, rapportée au volume total, et C_e sa concentration dans le liquide intermicellaire. On a toujours

$$C_i > C_e.$$

Nous pouvons faire deux hypothèses : la concentration C_{ext} de KI dans le liquide extérieur, en équilibre de diffusion, est égale à C_i ou à C_e . Théoriquement, l'expérience permet de choisir entre les deux hypothèses : il suffit de doser KI dans les volumes égaux du liquide extérieur et de la solution contenue dans le manchon ou, ce qui revient au même, de le doser dans la solution employée et dans le liquide ultrafiltré.

La méthode que j'ai suivie consiste dans l'ultrafiltration progressive de la solution cellulosique, additionnée de quantités connues de divers sels qui étaient dosés à la fois dans le liquide ultrafiltré et dans la solution primitive, quelquefois dans la solution restante.

Dans aucun cas la concentration de l'ultrafiltrat n'a été supérieure à la concentration primitive ou à la concentration restante. Elle était ou bien égale (à l'erreur d'expérience près) ou légèrement inférieure. (Tableau VII.)

TABLEAU VII

Concentration des sels diffusibles à l'extérieur et à l'intérieur du manchon semi-perméable

Colloïde employé	Sel	Concentration du sel %			Quantité ultra-filtrée %
		primit.	ultra-filtrat	restante	
Nitrocellulose n° 4, fract. 3	KI		1,25	1,31	
	KI	0,00498	0,00482		72,0
	NH ₄ SCN	0,0298	0,0296		86,0
	Ba (Cl O ₄) ₂	0,0423	0,0410		80,2
Nitrocellulose n° 5, fract. 1	KI	0,0412	0,0399	0,0482	79,0
	NH ₄ SCN	0,0270	0,0268		84,0
	Ba (Cl O ₄) ₂	0,0423	0,0400		76,2
	NH ₄ SCN	0,0280	0,0280	0,0274	77,7
Acétylcellulose fract. 2	Ba (Cl O ₄) ₂	0,0423	0,0414		67,0
	KI	0,0885	0,0835	0,0880	80,0
	KI	0,0376	0,0356	0,0374	64,0

Il faut remarquer que, dans ces expériences, le volume apparent des micelles était de 1 % à 7 % du volume total, de telle sorte que l'effet cherché aurait été facilement mesurable.

Malheureusement, l'interprétation des nombres n'est pas claire; il semble en résulter que les trois sels sont adsorbés par le composé cellulosique en même temps que le solvant, et même préférentiellement (surtout KI), ce qui empêche de tirer aucune conclusion.

Les trois sels employés sont à l'extrémité de la série lyotrope des anions, celle qui correspond à une petite solvation de l'anion. Ces radicaux ont une affinité particulière (dont il sera question dans le paragraphe suivant) envers l'acétate de cellulose. Il serait intéressant d'étudier le phénomène avec d'autres sels, ceux dont les anions se placent à l'extrémité opposée de la série lyotrope. Malheureusement, ces sels sont insolubles dans les solvants organiques qui dissolvent les dérivés de la cellulose.

Il est remarquable que le sel adsorbé n'augmente pas l'ionisation de la micelle colloïdale. Les sels employés ici sont les mêmes qui ont servi pour les mesures de conductivité (p. 23). Si l'adsorption des sels augmentait l'ionisation de la micelle, on pourrait s'attendre à ce que la différence des conductivités de la solution et du liquide intermicellaire *augmente* par la présence du sel. Or, nous avons vu au contraire qu'elle *diminue*. *Le sel fixé dans la couche de solvation ne prend donc pas part à la conduction de l'électricité et n'augmente pas l'ionisation de la micelle colloïdale.*

§ 5. — SOLUBILITÉ DE LA CELLULOSE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DES PERCHLORATES

Au cours de mes recherches, j'ai constaté que les perchlorates métalliques sont doués d'une propriété remarquable de solubilisation envers toute une série de substances. Un pouvoir « solubilisant » analogue est connu chez les iodures et les sulfocyanates, anions extrêmes de la série lyotrope. D'après mes résultats, le pouvoir dissolvant des perchlorates paraît être encore supérieur.

Il est connu, notamment par les travaux de von Weimarn, Deming, Williams (29), que la cellulose se dissout à chaud dans les solutions aqueuses saturées de quelques sels (notamment iodures et sulfocyanates). Ces solutions se gélifient à froid. L'acétate de cellulose secondaire (soluble dans l'acétone) est aussi, d'après R. O. Herzog et Beck (30), soluble dans les solutions concentrées d'un certain nombre de sels minéraux. Les iodures et les sulfocyanates ont l'inconvénient de n'agir qu'à température élevée. On n'est jamais sûr qu'une dégradation du produit n'accompagne

pas la dissolution. La cellulose est particulièrement facile à dégrader à l'état dissous, soit par l'action de l'oxygène de l'air (dans la liqueur de Schweitzer), soit par la réaction acide du milieu (acide sulfurique concentré). L'augmentation de la température accélère la dégradation et la température de 120°-150°, à laquelle agissent les sels mentionnés plus haut, ne peut pas être considérée *a priori* comme favorable à l'étude de la cellulose.

Certains perchlorates, comme nous le verrons de suite, dissolvent la cellulose à la température ordinaire, en donnant des solutions liquides même à 0°.

Acétate de cellulose secondaire

Ce produit se dissout à froid dans les solutions aqueuses saturées des perchlorates de Mg, Cu, Zn, à chaud dans ceux de Ca, Li, Ag, et dans le perchlorate basique de Pb.

J'ai particulièrement étudié la solubilité dans le perchlorate de Mg. La solution de ce sel, saturée à la température ambiante, contient 73 gr. de sel anhydre dans 100 cm³ et a pour densité 1,478. Son pouvoir dissolvant sur l'acétate de cellulose est remarquable, égal à celui de l'acétone. Il ne semble pas y avoir de limite à la solubilité (propriété caractéristique de dérivés de cellulose dans tous les bons solvants). J'ai réussi à obtenir des mélanges, encore liquides à froid, composés de 5 gr. d'acétate de cellulose dans 10 cm³ de la solution saturée à froid de Mg (ClO₄)₂. Des mélanges, liquides vers 45°, mais solides et élastiques à froid, sont composés de 9,3 gr. d'acétate ajoutés à 10 cm³ de la solution saturée. Cette pâte contient 12 gr. d'acétate pour 10 gr. de perchlorate anhydre. Faute de moyens mécaniques, je n'ai pas pu dépasser cette concentration.

La solution de perchlorate de Mg est sans action chimique sur l'acétate. A froid, les solutions peuvent être conservées pendant plusieurs années sans altération apparente. Un chauffage de 7 heures à 80° ne modifie pas la viscosité. L'emploi de ces solutions aqueuses est plus commode, à certains égards, que celui de solutions dans les liquides organiques. Elles ne présentent pas de danger d'inflammation et sont stables à l'air du laboratoire pendant des années, même en vase ouvert. Par le temps sec, la solution a une tendance à cristalliser, mais l'évaporation est si lente que seules les couches très minces en sont affectées. Par les temps humides, elle absorbe de l'eau, mais jamais au point de coaguler.

La solution d'acétate se coagule immédiatement au contact de l'eau, comme le collodion. L'acétate est intégralement précipité sous la forme poreuse, ayant des propriétés ultra-filtrantes qui sont actuellement à l'étude.

Triacétate de cellulose

Le triacétate de cellulose n'est directement soluble dans aucune des solutions de perchlorates, à froid ou à chaud. Il gonfle seulement à chaud dans les solutions de perchlorates de Ca, Mg, Sr, Cu. Ce gonflement est très limité.

Mais il est possible de l'amener en solution par voie indirecte. La triacétylcellulose est soluble dans le formiate de méthyle, et la solution obtenue peut être mélangée sans précipitation à une solution aqueuse saturée de perchlorate de Mg. Si on chauffe le mélange, le formiate de méthyle s'élimine et le triacétate reste dissous. On a ainsi une preuve très nette de ce fait que les rapports de solubilité peuvent dépendre dans une très large mesure, pour les dérivés cellulosiques, de traitements antérieurs.

Di- et trinitrocellulose, butyrate de cellulose, benzylcellulose

Ces composés ne sont ni dissous ni gonflés par les perchlorates, à froid ou à chaud. Les solutions de trinitrocellulose dans le formiate de méthyle ou dans l'acétone précipitent par l'addition de perchlorate de Mg.

Cellulose

Les essais qui suivent ont été faits avec du coton hydrophile. Sous cette forme, la cellulose est indifférente, à chaud comme à froid, vis-à-vis des perchlorates de Na, Ca, Mg, Sr. La solution saturée à chaud de perchlorate de Zn la dégrade vers 120° en la noircissant sans la dissoudre.

Au contraire, *la cellulose se dissout à froid dans les solutions de perchlorate de glucinium.*

Le perchlorate de glucinium se prépare très facilement par dissolution de la glucine précipitée dans un poids calculé d'acide perchlorique (ou par double décomposition entre le sulfate de glucinium et le perchlorate de baryum). C'est un sel facilement cristallisable, extrêmement soluble, dont la solution saturée à chaud bout vers 170°. La solution saturée à froid (température de laboratoire) a la densité 1,668 et son indice de réfraction $n_D = 1,4190$. Un litre contient 126 gr. de ClO_4 anhydre et 1.000 gr. d'acide perchlorique ClO_4H . Quoique cette solution soit très acide, je désignerai le sel $\text{Gl}(\text{ClO}_4)_2$ sous le nom de *perchlorate neutre*.

La solution de ce sel dissout très facilement l'hydrate de glucinium précipité en donnant des composés que j'appellerai les *sels basiques*. Si on la sature d'hydrate gélatineux, on arrive à la composition $\text{Cl}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{GlO}$. Si on la sature d'hydrate desséché, on

arrive à la composition $2\text{Gl}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{GlO}$. C'est surtout cette dernière solution que j'ai étudiée. Le sel est incristallisable ; la solution évaporée à chaud a une densité 1,665 ($n_D = 1,4215$) et un litre contient 270 gr. de GlO et 873 gr. de ClO_4H .

Si on mélange, en proportions variables, les solutions décrites ci-dessus de sel neutre (solution A) et de sel basique (solution B), on constate que la cellulose, insoluble à froid dans A et B purs, se dissout dans leurs mélanges en certaines proportions.

Solution A pure.....	Pas de dissolution.
» + 10 % solution B ..	Dissolution partielle.
» + 18 % » ..	Entièrement soluble ; dégradation assez rapide.
» + 27 % » ..	Dissolution facile et totale ; dégradation lente.
» + 43 % » ..	Dissolution partielle.
Solution B pure	Pas de dissolution.

Le mélange le plus avantageux est celui à 43 % de solution B ; sa composition correspond à peu près à $\text{Gl}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,4\text{GlO}$. Les solutions contenant moins de B dissolvent plus rapidement, mais elles dégradent beaucoup plus fortement la cellulose.

Avec le mélange optimum, la dégradation est très faible, surtout si on opère à basse température. Estimée d'après l'indice de cuivre, elle est plus faible pour l'échantillon dissous à 0° (indice 4,2) que pour l'échantillon dissous à 30° (indice 14,0). Il semble certain que si la dissolution pouvait être faite à froid dans un temps plus court, grâce à un malaxage convenable, l'indice de cuivre serait encore plus petit. Les nombres qui précèdent suffisent à montrer que la dissolution de la cellulose dans le perchlorate de glucinium n'est due à une dégradation, comme par exemple sa dissolution dans l'acide perchlorique ou dans l'acide sulfurique.

Cette dégradation se produit cependant lentement, mais quand les proportions se rapprochent de l'optimum de pouvoir solvant, les solutions peuvent être conservées pendant plusieurs semaines.

Lorsque la dégradation est peu avancée, les solutions précipitent instantanément au contact d'eau. On obtient la cellulose sous forme poreuse, entièrement semblable à celle que donne, dans les mêmes conditions, la solution dans la liqueur de Schweitzer.

L'action du perchlorate de glucinium est spécifique, puisqu'elle n'appartient pas aux autres perchlorates. On pourrait penser que l'efficacité de ce sel tient à son hydrolyse ; en effet, le perchlorate d'aluminium, qui est hydrolysé lui aussi, a vis-à-vis de la cellulose un pouvoir solvant.

Mais si l'acidité était la cause de la dissolution, il serait inexplicable que la solution de sel que j'ai appelé *neutre* fût moins active que le mélange avec le sel *basique*, puisque son acidité est plus forte.

En vue d'élucider ce point, j'ai demandé à Mlle O. Crépy, à laquelle j'exprime ici mes remerciements, de mesurer électrométriquement le P_H des solutions de sel neutre, de sel basique et de leurs mélanges.

Solution A (sel neutre saturé)	$P_H = -4,65$
18 cm ³ sol. A + 3 cm ³ sol. B	» $= -3,55$
16 » 5 » 	» $= -3,47$
14 » 6 » 	» $= -2,63$
Solution B (sel basique)	» $= -0,89$

La figure 16 montre les variations du P_H de la solution basique diluée d'eau (courbe I) et de la solution neutre (courbe II). On

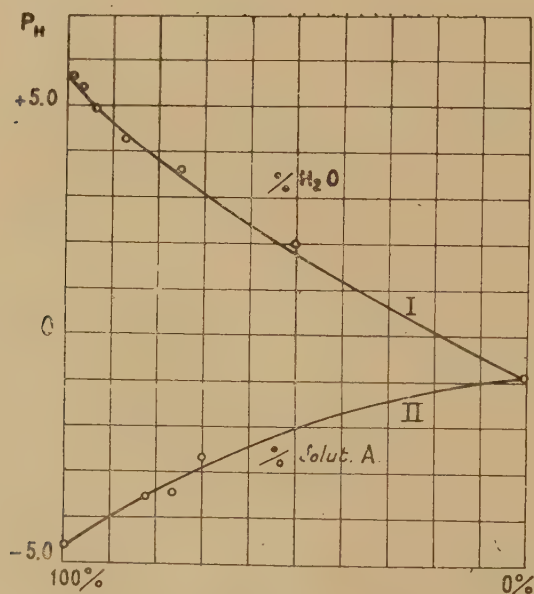


FIG. 16.

*Mélange de perchlorate basique de Gl avec l'eau
et avec le perchlorate neutre. - Variation du P_H .*

voit que le P_H pour le maximum de pouvoir solvant est approximativement $= -2,5$. Il est curieux que la dégradation ne soit plus rapide dans un mélange d'une acidité aussi forte.

La solution de cellulose dans le perchlorate de glucinium est assez transparente, même sans filtration, pour qu'on puisse en déterminer le pouvoir rotatoire sous une épaisseur de 5 cm., entre le rouge et le vert. Elle est dextrogyre. Pour deux solutions différentes 1 et 2, j'ai obtenu les valeurs suivantes de la rotation spécifique :

Solution 1 :

$$[\alpha]_{652} = 7,9^{\circ}$$

$$[\alpha]_{578} = 9^{\circ}$$

$$[\alpha]_{512} = 12^{\circ}$$

Solution 2 :

$$[\alpha]_{652} = 10,2^{\circ}$$

$$[\alpha]_{578} = 14,2^{\circ}$$

$$[\alpha]_{512} = 14,2^{\circ}$$

Ces solutions étaient préparées depuis six semaines ; la composition du solvant était $\text{Gl}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,4 \text{ GlO}$ (solution 1) et $\text{Gl}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ GlO}$ (solution 2).

On peut espérer que la mesure du pouvoir rotatoire donnera un nouveau moyen pour caractériser les diverses celluloses.

Actuellement, on ne connaît qu'un seul solvant de la cellulose, la liqueur de Schweitzer, dont les propriétés sont très défavorables. En effet, la solution s'oxyde très rapidement à l'air et doit être manipulée sous azote. De plus, sa coloration ne permet d'en mesurer le pouvoir rotatoire que dans le bleu. Au contraire, la solution de perchlorate de glucinium est transparente non seulement dans le spectre visible, mais jusqu'à dans l'ultra-violet lointain.

Causes de la solubilité. — Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer la solubilité de l'acétate de cellulose dans les solutions aqueuses de certains sels minéraux. Je ne reviendrai pas ici sur la discussion de ces théories : elle a été faite bien des fois sans avoir permis de conclusion.

L'une des plus vraisemblables repose sur la formation d'un complexe entre l'acétate de cellulose et le sel solubilisant. Mais il faudrait démontrer l'existence de ce complexe. Aussi bien l'existence que l'inexistence sont bien difficiles à prouver. S'il se produit, le complexe est incristallisable, comme tous les dérivés cellulosiques ; et, de plus, ne se formant qu'en solution presque saturée, il serait immédiatement détruit par le lavage, ce qui interdirait de le purifier.

On peut penser à se servir, pour l'étudier, du pouvoir rotatoire. Normalement, le pouvoir rotatoire d'un complexe est différent de celui de ses composants. Effectivement, l'addition d'un perchlorate (Pb , Ca , $\text{Li} \dots$) à une solution d'acétate de cellulose dans l'acétone modifie considérablement le pouvoir rotatoire. Par exemple, dans l'acétone, en présence de perchlorate de calcium anhydre, le pouvoir rotatoire de l'acétate de cellulose varie suivant la courbe de la figure 17 (rayons bleus 0,470 μ).

A mesure que la concentration du sel augmente, le pouvoir rotatoire tend vers une limite. Cette forme de variation est générale ; je l'ai retrouvée pour les systèmes suivants :

Diacétate de cellulose dans l'acétone	+ $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétone.
»	» + $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'eau.
»	» + $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ dans l'eau.
»	» + $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ PbO dans l'acétone.
»	» + LiClO_4 dans l'acétone.
Acétyldextrines dans l'acétone	+ $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétone.
Triacétylcellulose dans le formiate de méthyle	+ $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ dans formiate de méthyle.

Après avoir ainsi réuni un matériel expérimental assez considérable, j'ai dû reconnaître qu'il ne permettait aucune conclusion ferme. Il faudrait au moins connaître, pour chaque solution, la

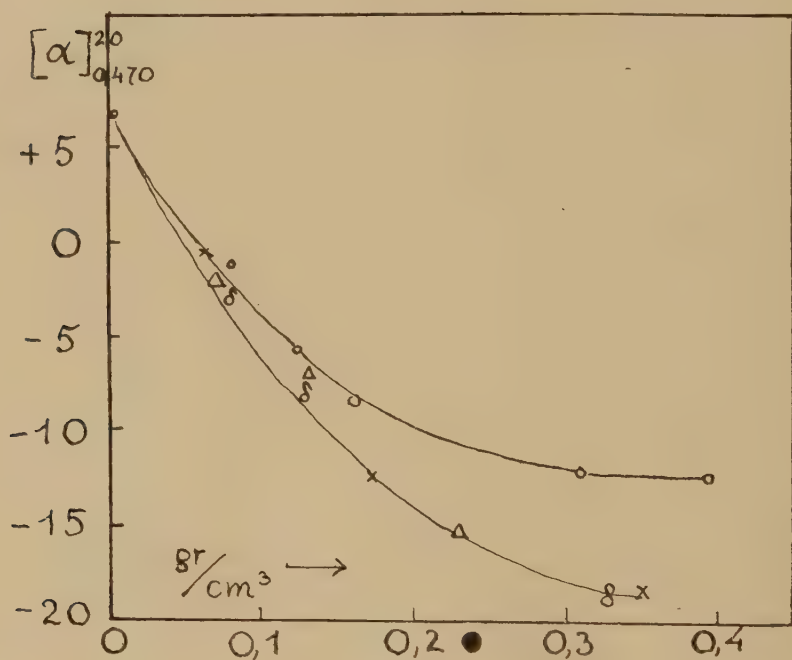


FIG. 17.

Variation du pouvoir rotatoire de l'acétylcellulose en solution acétonique en fonction de la quantité du sel ajouté.

- x $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétone.
- Δ $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'eau.
- $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétone.
- δ $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ dans l'eau.

dispersion rotatoire. J'ai pu mesurer dans la plupart des cas le pouvoir rotatoire pour trois radiations de longueur d'onde : $0,652\ \mu$, $0,575\ \mu$ et $0,470\ \mu$. Mais ces radiations sont trop rapprochées pour le but poursuivi ici. Le polarimètre dont je disposais ne m'a pas permis d'employer des longueurs d'onde plus courtes, à cause de la coloration jaune des solutions. Même entre le vert et le rouge, les mesures sont difficiles, les solutions étant toujours un peu troubles. Je n'ai pas pu tracer le diagramme de Darmon avec une précision suffisante pour que les conclusions soient possibles. J'ai donc abandonné le sujet. Tout ce que je peux dire est qu'en aucun cas je n'ai observé la séparation d'un complexe ; mais, d'autre côté, je n'ai rien observé qui soit contraire à l'hypothèse de sa formation.

Il ne semble pas qu'on puisse rien dire de définitif sur la solubilité de l'acétate de cellulose dans les solutions salines avant qu'on ait réussi à définir en termes exacts, d'une part un complexe, d'autre part une association temporaire avec déformation réciproque.

CONCLUSIONS

Les résultats acquis sont les suivants :

1) Le poids moléculaire cinétique des colloïdes étudiés, déduit de la pression osmotique, est une grandeur bien déterminée pour un échantillon donné ; pour l'obtenir, il faut déterminer les poids moléculaires apparents correspondants à concentrations différentes et extrapoler pour une concentration limite nulle.

2) Pour tous les solvants, quels que soient leur poids moléculaire et leurs fonctions chimiques, cette valeur est la même ; le poids moléculaire limite a donc tous les caractères d'un poids moléculaire vrai, tel que celui des cristalloïdes.

3) La micelle colloïdale est constituée dans une solution suffisamment diluée par une seule molécule, indissociable par dilution. L'association dans les solutions étendues n'existe pas, puisque son degré devrait varier avec le solvant.

4) La variation avec la concentration du rapport P/c , dans lequel P est la pression osmotique observée et c la concentration, ne peut pas être représentée, dans la plupart des cas, par une ligne droite. L'extrapolation en ligne droite de la valeur limite P/c pour une concentration nulle n'est pas toujours justifiée. On ne peut, de toute manière, la faire que si le dernier point se rapporte à une concentration très faible (0,1 % - 0,05 % environ).

5) La cause de la diminution du poids moléculaire apparent, quand la concentration augmente, n'est pas dans la nature électrolytique des colloïdes, puisque cette variation s'observe aussi avec le polystyrène, colloïde non ionisé.

6) La molécule de l'acétylcellulose ou de la nitrocellulose est entourée d'une seule couche monomoléculaire du solvant. Son volume en solution est égal à 4-4,5 fois son volume à l'état sec. Le

gonflement anormal des micelles invoqué par certains auteurs pour expliquer la viscosité énorme de ces colloïdes en solution n'existe pas, bien qu'il soit généralement admis.

7) L'action du solvant sur la molécule colloïdale a été suivie par la mesure du pouvoir rotatoire en solution. L'étude de la dispersion rotatoire, dans le spectre visible, des esters cellulosiques et de ses produits de dégradation montre que d'un solvant à l'autre, ce pouvoir rotatoire varie beaucoup, ce qui peut s'interpréter soit par la formation d'un complexe, soit par la déformation de la molécule sous l'influence du solvant. Le diagramme de Darmois, obtenu pour le même corps dans les solvants divers, donne des droites concurrentes aux erreurs des mesures près. Ceci rend très possible que les changements de structure, provoqués par l'association labile du colloïde avec le solvant, soient de nature superficielle et ne puissent pas être considérés comme une combinaison chimique entre le solvant et la molécule dissoute.

8) Les mesures de la viscosité de l'acétylcellulose, de la nitrocellulose et des polystyrolènes, dans des solvants aussi variés que possible, montrent que pour les concentrations très petites les valeurs de la viscosité spécifique sont presque indépendantes du solvant. Ce résultat infirme l'hypothèse d'un gonflement considérable des micelles colloïdales en solution, et confirme ceux qu'a donnés l'étude directe du gonflement par la mesure de la conductivité électrique.

9) L'écart entre les valeurs de la viscosité spécifique dans les différents solvants croît rapidement avec la concentration. Les contradictions entre les différents auteurs, concernant la variation de la viscosité spécifique avec le solvant, sont ainsi résolues.

10) La conception de Staudinger, d'après laquelle la viscosité élevée est due à la forme allongée des molécules en solution et à leur volume d'encombrement, reste actuellement la seule à considérer. Mais la détermination du poids moléculaire à partir de la viscosité ne serait en tout cas possible que si on était sûr de la forme filiforme des molécules. L'étude des polystyrolènes montre que deux échantillons différents peuvent avoir une viscosité différente, tout en ayant le poids moléculaire identique. Ainsi, la viscosité ne peut donner que l'ordre de grandeur de la molécule, mais non son poids exact.

11) Les mesures de la conductivité électrique, appliquées pour la première fois aux esters cellulosiques, montrent que les dérivés de la cellulose portent en solution une charge électrique. Elle est très faible, mais non négligeable, et varie suivant la nature de

l'ester. Ainsi, les esters cellulosiques forment parmi les colloïdes une classe à part, n'étant ni des colloïdes électrolytiques à proprement parler, ni des non-conducteurs. L'origine des charges électriques n'a pas pu être établie à cause de leur petitesse. On pourrait l'expliquer par l'existence d'un groupe faiblement ionisé (par exemple groupe carboxyle) ou par un phénomène purement électrocinétique.

12) La charge propre de la particule colloïdale diminue quand la conductivité du liquide intermicellaire augmente. Ceci peut s'expliquer soit par la rétrogradation de l'ionisation, soit par la diminution d'épaisseur de la couche double.

13) La couche de solvation d'un ester cellulosique, dissous dans l'acétone additionnée d'un sel soluble, n'est pas constituée uniquement par l'acétone. Le sel est adsorbé aussi. La dissolution d'un sel dans une solution colloïdale provoque, en fonction de la quantité du sel ajouté, une variation du pouvoir rotatoire spécifique du colloïde dissous.

14) J'ai reconnu que les perchlorates des métaux bivalents sont doués d'une propriété remarquable de dissolution vis-à-vis des composés cellulosiques. L'acétate de cellulose secondaire est très soluble dans les solutions aqueuses de plusieurs perchlorates : le plus actif est le perchlorate de Mg. La dissolution n'est accompagnée d'aucune action chimique. Le triacétate n'est soluble que par voie indirecte. Les nitrates de cellulose sont insolubles.

La cellulose se dissout dans le perchlorate basique de glucinium d'une certaine composition sans subir une dégradation notable. La solution basique de ce perchlorate et la liqueur de Schweitzer sont actuellement les seuls solvants connus de la cellulose à la température ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K.H. MEYER et LORE MISCH. *Helv.* **XX**, 232 (1937).
- (2) H. STAUDINGER : *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*. J. Springer, 1932.
- (3) P.P. v. WEIMARN : *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes*. Dresden, 1925.
- (4) WYROUBOFF et VERNEUIL. *Ann. Chim. Phys.* **6**, 441 (1905). **9**, 289 (1906).
- (5) R.O. HERZOG und JANKE. *Ber. dsch. chem. Ges.* **53**, 2162 (1920).
- P. SCHERRER. *Göttinger Nach.* 1918, S. 98.
- (6) BUCHNER und STEUTEL. *Proc. Amster.* **36**, 671 (1933).
- (7) WO. OSTWALD. *Koll. Zeitsch.* **49**, 60 (1929).
- (8) K.H. MEYER. *Biochem. Zeitsch.* **208**, 1 (1929).
- (9) J. DUCLAUX et WOLLMAN. *Comptes rendus*, **152**, 1580 (1911). *Bull. Soc. Chim.*, **27**, 414 (1920).
- (10) J. DUCLAUX et NODZU. *Rev. Gen. Coll.* **7**, 385 (1929).
- (11) E. SCHMIDT. *Naturw.* **19**, 1006 (1931). *Cellulosechem.* **12**, 201 (1931).
- (12) S. ARRHENIUS. *Medd. Nobelinst.* **4**, N° 13 (1916).
- (13) H. FIKENTSCHER und H. MARK. *Koll. Zeit.* **49**, 135 (1929).
- (14) WO. OSTWALD. *Grundriss der Kolloidchemie*. Leipzig, 1911.
- (15) J. DUCLAUX et D. SACHS. *Journ. de chim. physique*. **28**, 511 (1931).
- (16) BAKER. *Journ. Chem. Soc.* **CIII**, 1651 (1913).
- (17) S. ARRHENIUS. *Zeitsch. physik. Chem.* **1**, 285 (1887) ; *Biochem. Zeitsch.* **11**, 112 (1917).
- (18) Mc. BAIN, HARVEY et SMITH. *Journ. phys. Chem.* **30**, 312 (1926).
- (19) JEFFERY. *Proc. Roy. Soc.* **102**, 161 (1923).
- W. KUHN. *Zeit. physik. Chem.* **161**, 1 (1932).
- EISENSCHITZ. *Zeit. physik. Chem.* **158**, 78 (1932).
- (20) FLUSIN. *Ann. Chim. phys.* **13**, 480 (1908).
- (21) E. KNOEVENAGEL. *Koll. Beihefte*. XIII, 246 (1921) ; XVI, 180 (1922).
- (22) J. DESMAROUX. *Mémorial des Poudres*. **20**, 70 (1923).
- (23) EIRICH, BUNZL, MARGARETHA. *Koll. Zeit.* **75**, 20 (1936).
- (24) H. STAUDINGER. *Ber. dsch. chem. Ges.* **68**, 2331 (1935).
- (25) R. SIGNER. *Helv.* XIX, 897 (1936).
- (26) MAXWELL. *Traité d'électricité*. 1885. Tome I, page 495.
- (27) LORD RAYLEIGH. *Philosoph. Magaz.* **34**, 496 (1892).
- (28) W. KUHN, K. FREUDENBERG und R. SEIDLER. *Zeit. f. phys. Chem. B.* **13**, 379 (1931).
- (29) P.P. v. WEIMARN. *Koll. Zeit.* **11**, 41 (1912).
- DEMING. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33**, 1515 (1911).
- WILLIAMS. *Journ. Soc. Chem. Ind.* **40**, 221 T. (1921).
- (30) R.O. HERZOG und BECK. *Zeit. physiol. Chem.* **111**, 287 (1920).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

**Polarisation diélectrique et structure
moléculaire.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 juin 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

